AUFBAU EINER UHV-OBERFLÄCHENANALYSENAPPARATUR UND UNTERSUCHUNGEN AN ALUMINIUMOBERFLÄCHEN

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Physik
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Manfred Brück
aus Krevinghausen

1984
1983

UNIV.
LIBRARY
CAL.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547601_0001

AUFBAU EINER UHV-OBERFLÄCHENANALYSENAPPARATUR UND UNTERSUCHUNGEN AN ALUMINIUMOBERFLÄCHEN

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Physik
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Manfred Brück
aus Krevinghausen

1984

Tag der mündlichen Prüfung : 22. Dezember 1983

Dekan : Prof. Dr. K.H. Herrmann

1. Berichterstatter : Prof. Dr. K.H. Gaukler

2. Berichterstatter : Prof. Dr. G. Möllenstedt

Abstract

BRÜCK, MANFRED

AUFBAU EINER UHV-OBERFLÄCHENANALYSENAPPARATUR UND UNTERSUCHUNGEN AN ALUMINIUMOBERFLÄCHEN

Es wurde ein UHV-Oberflächenanalysensystem aufgebaut, mit dem Untersuchungen an Festkörperoberflächen bei Drücken kleiner 10^{-9}mbar mittels der Photoelektronenspektroskopie (XPS), der Auger-Elektronenspektroskopie (AES) und der Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) durchgeführt werden können. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf dem Gebiet der Photoelektronenspektroskopie.

Für den verwendeten Energieanalysator (Halbkugelspektrometer der Firma Leybold-Heraeus) wurden die Auflösung ($E_T/\Delta E=147$) und die Transmission bestimmt. Die experimentell ermittelten Werte für die Transmission entsprechen der von der Theorie geforderten Energieabhängigkeit.

Es wurden quantitative XPS-Untersuchungen an mehreren Elementen (C, Al, Si, Ag, Au) sowie Oxiden (Al_2O_3, SiO_2) durchgeführt und mit theoretischen Werten verglichen, wobei im Mittel Abweichungen von 15 % auftraten, die auf die ungenaue Kenntnis der mittleren freien Weglängen der Elektronen, der Photoionisationsquerschnitte und der intrinsischen Intensitätsanteile im Spektrum zurückzuführen sind. Zur Intensitätsmessung der XPS-Linien wurde ein Modell entwickelt, das es erlaubt, XPS-Spektren auch für größere Energiebereiche ($\leq$ 100 eV) mit Hilfe eines Computers (PDP 11) rechnerisch darzustellen. Damit können Aussagen über Linienform, Linienbreite, Asymmetrieparameter und über die Struktur der Energieverlustspektren von Al und Al_2O_3 gemacht werden.

Die mittlere freie Weglänge für inelastische Elektronenstreuung an Al_2O_3 wurde zu 2,2 nm für eine Elektronenenergie von 1180 eV bestimmt.

Bei Messungen von Tiefenprofilen an Al_2O_3-Schichten auf Aluminium konnte der theoretisch erwartete Verlauf der Intensitäten der XPS-Linien bestätigt werden, was bei AES-Messungen nur bedingt der Fall ist.

Unterschiedlich hergestellte Al_2O_3-Schichten wurden mittels XPS und SIMS untersucht.

Für die Oxidation von Al an Luft ergab sich ein logarithmisches Wachstumsgesetz.

UNIV. LEIDEN

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Aufbau der Ultrahochvakuumanlage	3
3.	Analysenverfahren	7
3.1	Photoelektronenspektroskopie (XPS)	7
3.2	Auger-Elektronenspektroskopie (AES)	9
3.3	Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS)	10
4.	Meßapparatur	11
4.1	Photoelektronenspektroskopie	11
4.2	Augerelektronenspektroskopie	14
4.3	Sekundärionen-Massenspektroskopie	16
5.	Qualitative Analyse	18
5.1	Photoelektronenspektroskopie	18
5.2	Auger-Elektronenspektroskopie	20
5.3	Sekundärionen-Massenspektroskopie	21
5.4	Chemische Information bei XPS, AES und SIMS	23
6.	Quantitative Photoelektronenspektroskopie	25
6.1	Wirkungsquerschnitt der Photoionisation	26
6.2	Mittlere freie Weglänge für inelastische Elektronenstreuung	27
6.3	Die Transmission des Halbkugelspektrometers EA 10	36
6.4	Die Intensität der Photoelektronenlinien	45
6.5	Meßergebnisse	47
7.	Die Linienform der Photoelektronenlinien	56
7.1	Experimentelle Form der Photoelektronenlinien	56
7.2	Die Auflösung des Halbkugelspektrometers	62

		Seite
7.2.1	Experimentelle Bestimmung der Auflösung des Halbkugelspektrometers	63
7.3	Die Linienform der Spektrometerfunktion	66
7.4	Die Spektren der 2s- und 2p-Linien des Aluminiums	68
8.	Schichtdickenbestimmung mittels der Photoelektronenspektroskopie	73
9.	Untersuchungen an Aluminiumoberflächen	76
9.1	Spektren von Aluminium und Aluminiumoxid	76
9.1.1	"Reine" Aluminiumoberfläche	76
9.1.2	Aluminiumoxid	85
9.2	Tiefenprofil von Aluminiumoxidschichten	89
9.2.1	Tiefenprofil mittels der Photoelektronen spektroskopie	90
9.2.2	Tiefenprofil mittels der Auger-Elektronenspektroskopie	103
9.2.3	Tiefenprofil mittels der Sekundärionen-Massenspektroskopie	110
9.2.4	Diskussion der Ergebnisse bei den Tiefenprofilen	111
9.3	Untersuchung unterschiedlich hergestellter Aluminiumoxide	115
9.4	Oxidation von Aluminium an Luft	127
10.	Zusammenfassung	130
11.	Literaturverzeichnis	134

1. Einleitung

Von den zahlreichen Methoden zur Analyse von Festkörperoberflächen sind die Photoelektronenspektroskopie (PES), die Auger-Elektronenspektroskopie (AES) sowie die Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) die heute am weitesten verbreiteten Analysenverfahren.

Obgleich die Anfänge dieser Methoden zwischen 1925 (PES und AES) und 1950 (SIMS) liegen, ermöglichte erst die fortschreitende Entwicklung der Ultrahochvakuumtechnik zwischen 1960 und 1970 einen sinnvollen Einsatz dieser Verfahren für Fragestellungen z.B. der Metallurgie, Halbleitertechnologie, der chemischen Katalyse und des Korrosionsschutzes.

Die Ultrahochvakuumtechnik ist insofern für die Oberflächenanalyse von Bedeutung, da es heute möglich ist, durch Verwendung von ölfreien Pumpen, ein Vakuum in der Apparatur zu erzeugen, das frei von Kohlenwasserstoffen ist. Somit wird das Aufwachsen von Kontaminationsschichten durch den Beschuß der Probe mit geladenen Teilchen, wie es seit Beginn der Elektronenmikroskopie bekannt ist, vermieden. Diese Kontaminationsschichten würden zu falschen Interpretationen der Meßergebnisse führen.

Am Institut für Angewandte Physik der Universität Tübingen werden mit diesen drei Verfahren seit mehreren Jahren an verschiedenen Versuchsständen Untersuchungen durchgeführt, wobei es sich bei der Photoelektronenspektroskopie bisher um die Analyse mittels der durch UV-Strahlung ausgelösten Elektronen handelte (UPS). Es zeigte sich, daß ein Vergleich der an den verschiedenen Meßständen gewonnenen Ergebnisse gleicher Proben nur bedingt möglich war, da auf Grund der unterschiedlichen Restgasbedingungen

in den Apparaturen und durch den Transport an Luft sich die Verhältnisse auf der Oberfläche der Probe nicht eindeutig reproduzieren ließen.

Aus den oben genannten Gründen finden in neuerer Zeit immer mehr Apparaturen zur Oberflächenanalyse Anwendung, die es ermöglichen, mehrere Verfahren in der gleichen Anlage durchzuführen. Im Rahmen dieser Arbeit sollte ein Meßstand aufgebaut werden, der im wesentlichen aus kommerziellen Komponenten besteht und mit der Möglichkeit für PES-, AES- und SIMS-Messungen ausgestattet ist. Dabei sollte die Photoelektronenspektroskopie durch Anregung mit Röntgenstrahlen durchgeführt werden (XPS).

Da über das letztgenannte Verfahren noch keinerlei Erfahrungen am hiesigen Institut vorlagen, wurde in dieser Arbeit der Schwerpunkt auf diese Art der Photoelektronenspektroskopie gelegt. Dabei sollten vor allem die Grundlagen für eine quantitative Analyse gelegt werden. Die entsprechenden Untersuchungen wurden vor allem an Aluminiumoberflächen durchgeführt, da diese in unserem Institut für verschiedene Arbeitsgruppen von Interesse sind.

2. Aufbau der Ultrahochvakuumanlage

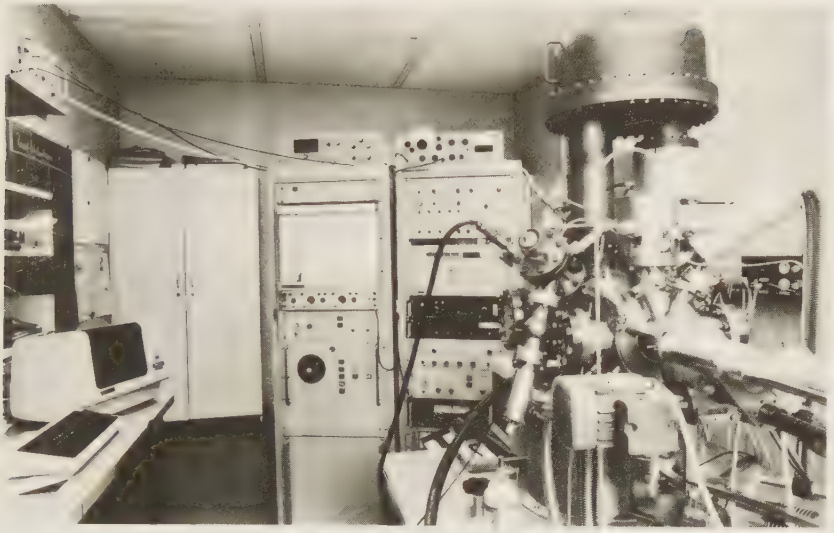


Abb.1 : Aufbau des Meßstandes zur Oberflächenanalyse mittels der Photoelektronenspektroskopie (PES), der Auger-Elektronenspektroskopie (AES) und der Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS).

Abb.1 zeigt die im wesentlichen aus den Komponenten der Apparatur zur Oberflächenanalyse LHS 10 der Firma Leybold-Heraeus aufgebaute Laboranlage. Um einen besseren Gesamtüberblick der Anlage zu erhalten, ist ihr Aufbau in Abb.2 schematisch dargestellt.

Man erkennt, daß die Apparatur aus zwei Pumpständen besteht, die durch die beiden Ventile V_1, V_2 und durch die Probenschleuse (PS) voneinander getrennt sind. Der erste Pumpstand, bestehend aus Kugelrezipient, Kühlfalle mit Titanverdampfer (P_1) und Ionenzerstäuberpumpe (P_2), stellt den eigentlichen Meßstand dar, während der zweite Stand mit Turbomolekularpumpe (P_3) und Vorpumpe (P_4) zum differentiellen Pumpen der Ionenquelle (IQ) dient

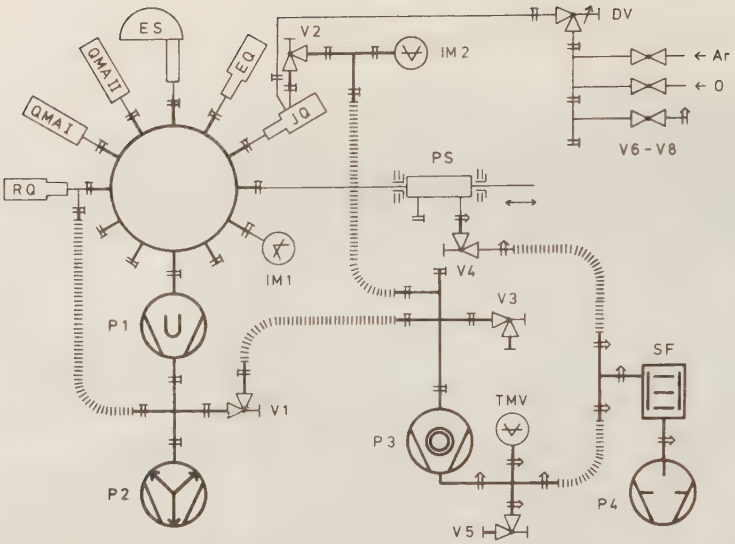
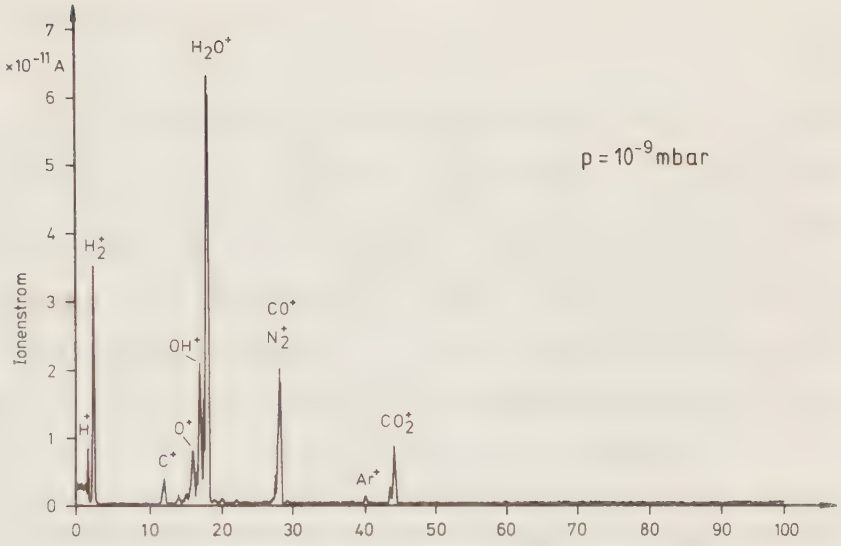


Abb. 2 : Schematische Darstellung der Ultrahochvakuum-apparatur des in Abb.1 gezeigten Meßstandes.

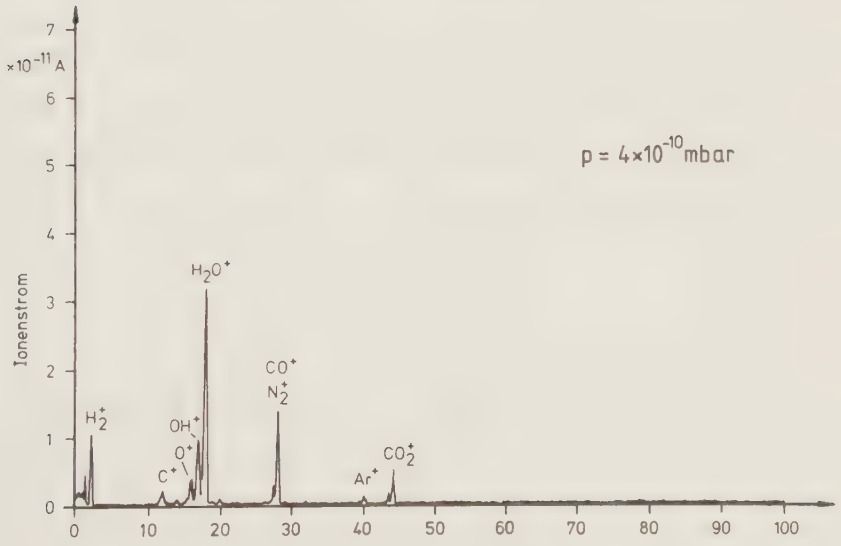
und für die Aufrechterhaltung der Druckdifferenz zwischen Probenschleuse und Meßstand verantwortlich ist.

Angeflanscht an den Kugelrezipienten befinden sich das Elektronenspektrometer (ES), das Quadrupolmassenspektrometer (QMA I) für SIMS-Messungen, das Massenspektrometer (QMA II) zur Restgasanalyse, sowie eine Ionenquelle (IQ), Elektronenquelle (EQ) und Röntgenquelle (RQ). Auf diese Bauelemente soll bei der Behandlung der einzelnen Meßverfahren genauer eingegangen werden.

Mit dem so aufgebauten Stand wurde ein Enddruck von 10^{-9}mbar ohne Kühlfalle und $4 \cdot 10^{-10}$mbar mit Kühlfalle im Kugelrezipienten erreicht. Die Abb.3 a und b zeigt die entsprechenden Restgasspektren. Als Ordinate ist der mit dem Restgasanalysator QMA 111b der Firma Balzers gemessene Ionenstrom, als Abzisse das Verhältnis Massenzahl/Ladung aufgetragen, wobei die Ladung als



a)



b)

Abb.3 a : Restgasspektrum ohne Kühlfalle
b : Restgasspektrum mit Kühlfalle

Vielfaches der Elementarladung angegeben ist. Diese Abzissen-einteilung wurde für alle Massenspektren in dieser Arbeit gewählt. Wie aus den Abbildungen 3 a und b hervorgeht, wird durch die völlige Abtrennung des Meßstandes von den mechanischen Pumpen mittels V_1 und V_2 ein absolut kohlenwasserstofffreies Vakuum während den Messungen erreicht. Nachteilig wirkt sich jedoch die Probenschleuse aus, da durch ihre Leckrate der Wasser-partialdruck hoch ist. Auch kann die Anlage auf Grund der in der Schleuse verwendeten Viton- und Teflondichtungen nicht höher als 200°C ausgeheizt werden, was ebenfalls das Verbleiben des Wassers in der Anlage begünstigt, so daß in beiden Spektren der H_2O-Partialdruck am höchsten ist. Andererseits kann die Druck-differenz bei betriebener Ionenquelle zwischen Quelle und Rezipienten durch den zweiten Pumpstand um den Faktor 1000 ver-bessert werden, wodurch die Möglichkeit langer Sputterzeiten, z.B. bei Tiefenprofilen, gewährleistet wurde.

Die weiteren in Abb.2 aufgeführten Symbole bedeuten: IM Ionisa-tionsmanometer, TMV Vorvakuummeßgerät, SF Sorbtionsfalle, DV Do-sierventil.

3. Analysenverfahren

Von den zahlreichen Verfahren zur Oberflächenanalyse, die in den letzten Jahren entwickelt wurden, werden in der vorliegenden Arbeit die Photoelektronenspektroskopie, die Auger-Elektronenspektroskopie und die Sekundärionen-Massenspektroskopie verwendet. Da über diese Methoden bereits ausführliche Darstellungen existieren (siehe z.B. [1;2]), wird im folgenden nur kurz das Prinzip der einzelnen Analysenverfahren erläutert.

3.1 Photoelektronenspektroskopie

Eine Festkörperoberfläche, die mit monochromatischer Röntgenstrahlung der Energie $h\nu$ bestrahlt wird, emittiert unter anderem Elektronen, die durch den Photoeffekt ausgelöst werden. Ein Teil dieser Elektronen kann den Festkörper ohne Energieverluste verlassen und besitzt auf Grund der diskreten Energieniveaus des Festkörperatoms eine bestimmte kinetische Energie E_{kin}, die durch die einfache Beziehung:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi_P \qquad (1)$$

gegeben ist, wenn man, wie bei Messungen an Festkörpern üblich, die Bindungsenergie E_B auf das Fermi-Niveau bezieht. Wie allerdings Abb.4 veranschaulicht, muß bei der Messung dieser kinetischen Energie neben der Austrittsarbeit Φ_P der Probe auch die des Spektrometers Φ_{Sp} berücksichtigt werden, so daß aus Gleichung (1) folgt:

$$E'_{kin} = h\nu - E_B - \Phi_{Sp} \qquad (2)$$

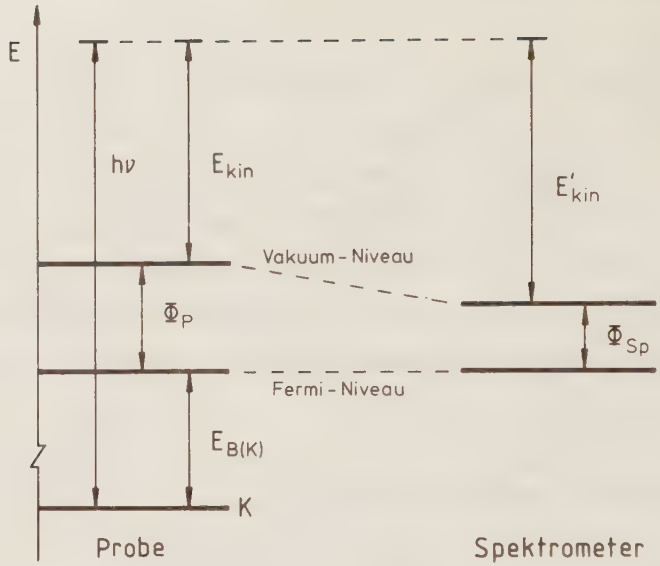


Abb.4 : Energieschema zur Messung von Photoelektronen

Dabei ist E_{kin} die mit dem Spektrometer gemessene Energie.

Durch Vorgabe einer bekannten Bindungsenergie kann Φ_{Sp} bestimmt werden. Bei der vorliegenden Arbeit wurde dafür die Gold $4f_{7/2}$-Linie bei einer kinetischen Energie von 1169,8 eV verwendet.

Anstatt mit Röntgenstrahlung kann bei der Photoelektronenspektroskopie auch UV-Strahlung benützt werden. Es ist daher üblich, die Photoelektronenspektroskopie in die zwei Bereiche UPS (Spektroskopie mit UV-Strahlung) und XPS (Spektroskopie mit Röntgenstrahlung) aufzuteilen. Da alle unsere Versuche mit der Röntgenstrahlung einer Magnesium-Anode durchgeführt wurden, ist die von uns verwendete Bezeichnung PES gleichbedeutend mit XPS.

3.2 Auger-Elektronenspektroskopie

Wird eine innere Schale eines Atoms ionisiert, so ist das Atom bestrebt, durch Nachrücken von Elektronen der äußeren Schalen, wieder seinen Grundzustand zu erreichen. Die dabei freiwerdende Bindungsenergie kann entweder in Form elektromagnetischer Strahlung freigesetzt oder einem anderen Elektron (Auger-Prozess) übertragen werden. Ist diese Energie groß genug, kann das Auger-Elektron den Festkörper verlassen und seine kinetische Energie bestimmt werden. Erfolgt beispielsweise die Ionisation in der K-Schale, dann kann ein Elektron der L_2-Schale nachrücken und die Energiedifferenz einem Elektron der L_3-Schale übertragen werden. Seine mit dem Spektrometer gemessene kinetische Energie beträgt dann:

$$E'_{kin} = E_K - E_{L_2} - E^{\bullet}_{L_3} - \Phi_{Sp} \qquad (3)$$

Man spricht in diesem Fall von einem KL_2L_3 Auger-Übergang. $E^{\bullet}_{L_3}$ berücksichtigt, daß das Atom bei diesem Übergang bereits ionisiert vorliegt.

Aus Gleichung (3) ersieht man, daß die Art der Ionisation für die kinetische Energie der Auger-Elektronen keine Rolle spielt. Die Ionisation der inneren Schale kann durch Beschuß mit Elektronen, Ionen oder Röntgenstrahlen erfolgen. In dieser Arbeit wurden Elektronen verwendet, jedoch treten in jedem Photoelektronenspektrum auch Auger-Linien auf, da durch den Photoeffekt immer ionisierte Atome entstehen (Abb.7).

3.3 Sekundärionen-Massenspektroskopie

Durch den Beschuß der Probe mit Ionen (Primärionen PI), wird die Oberfläche der Probe zerstäubt. Ein Teil der zerstäubten Partikel ist ionisiert. Die positiven und negativen Sekundärionen (SI) werden mit Hilfe eines Massenspektrometers nachgewiesen. Als Primärionen wurden für die Untersuchungen in dieser Arbeit positive Argonionen mit Energien von 0,5 ÷ 5 keV verwendet.

4. Meßapparatur

4.1 Photoelektronenspektroskopie

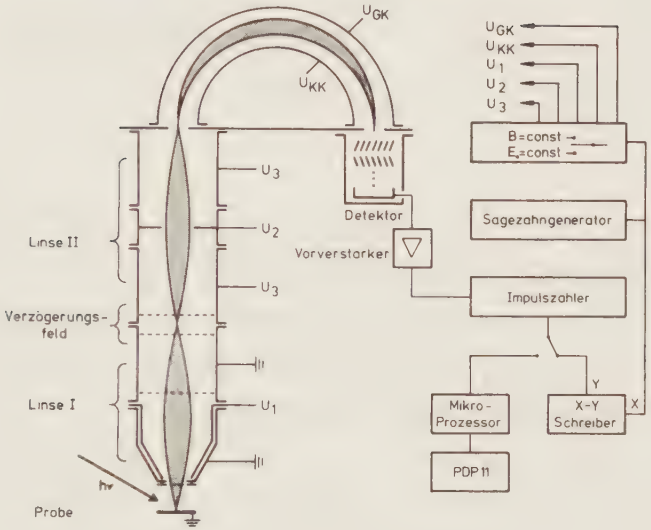


Abb.5 : Aufbau des Elektronenspektrometers

Der Aufbau des Elektronenspektrometers EA 10 der Firma Leybold-Heraeus [3] ist in Abb.5 dargestellt. Die durch die Röntgenstrahlung in der Probe erzeugten Photoelektronen passieren zunächst ein Linsensystem, welches die analysierte Probenfläche im Maßstab 1:2 auf den Eintrittspalt des nachfolgenden Energiefilters, einem Halbkugelkondensator, vergrößert. Durch die Wahl des Eintrittspaltes wird somit der analysierte Probenbereich festgelegt. In unserem Fall wird eine Probenfläche von 3 x 9 mm vom Spektrometer erfaßt. Durch das Potential U_3 werden die Elektronen vor Eintritt in das Filter um einen

Faktor B abgebremst und nach dem Passieren des Energiefilters in einem Sekundärelektronenvervielfacher mit angeschlossener Zählelektronik nachgewiesen. Die Potentialdifferenz $U_{KK} - U_{GK}$ der beiden Halbkugeln des Kondensators bestimmt die kinetische Energie der Elektronen, die durch den Austrittspalt in den Detektor gelangen. Auf diese Weise aufgebaute Spektrometer erlauben zwei Betriebsarten:

a) konstante Verzögerung

Bei dieser Betriebsart wird das Potential U_3 so variiert, daß für alle kinetischen Energien das Verhältnis $B = E_{kin}/E_T$ konstant ist, wobei E_T die Transmissionsenergie des Spektrometers ist. Zur Aufnahme eines Spektrums müssen neben U_3 noch die Kondensatorspannungen U_{KK} und U_{GK} entsprechend variiert werden.

Als Energieauflösung des Spektrometers soll in üblicher Weise die Größe $E_{kin}/\Delta E$ gekennzeichnet werden, wobei ΔE die Energiehalbwertsbreite eines monochromatischen Elektronenstrahls im registrierten Energiespektrum ist. Mit E_{kin} wird in dieser Arbeit immer die kinetische Energie der Elektronen nach Austritt aus der Probe und vor dem Eintritt in die Verzögerungsoptik, mit E_T die Transmissionsenergie des Spektrometers bezeichnet. E_T ist gleichzeitig die kinetische Energie der Elektronen, mit welcher sie nach dem Verlassen der Verzögerungsoptik das Spektrometer durchlaufen. Das Kugelspektrometer hat nach Werksangabe eine Auflösung $E_T/\Delta E$ von etwa 100, die durch den Öffnungsfehler und durch die Spaltweiten bestimmt wird.

Durch die Verzögerungsoptik wird die Energieauflösung verändert und es gilt [3]:

$$E_{kin}/\Delta E = B \cdot E_T/\Delta E \qquad (4)$$

so daß mit wachsender Verzögerung auch die Auflösung steigt. Da ein Spektrum mit jeweils konstanter Verzögerung aufgenommen wird, gilt für dieses Spektrum: $E_{kin}/\Delta E = \text{const.}$.

b) konstante Transmissionsenergie

Bei dieser Betriebsart wird das Energiespektrum durch Variation des Verzögerungspotentials U_3 aufgenommen. Dabei wird die Transmissionsenergie E_T des Halbkugelkondensators konstant gehalten, so daß die absolute Energieauflösung ΔE bei der Aufnahme eines Spektrums konstant ist.

Wie später gezeigt wird, führen die beiden Verfahren zu unterschiedlichen Spektren, was vor allem bei der quantitativen Analyse mittels der Photoelektronenspektroskopie wesentlich wird.

Die Röntgenröhre wird mit einer Magnesium-Anode betrieben. Die Auslösung der Photoelektronen erfolgt vorwiegend durch die Mg K_α-Linien, jedoch trägt auch die Bremsstrahlung zur Photoemission bei und liefert einen Beitrag zum Untergrund. Die Photonenenergie der Mg K_α-Strahlung liegt bei 1253,6 eV, ihre Halbwertsbreite beträgt ΔE = 0,58 eV [4].Die Röntgenröhre ist durch ein Aluminiumfenster vom UHV-Rezipienten getrennt und wird durch einen Bypass mit Hilfe der Ionenzerstäuberpumpe evakuiert.

Bei einer Leistung der Röntgenröhre von 240 ÷ 260 Watt (12 bzw.

13 keV Elektronenenergie und 20 mA Emissionsstrom) und der verwendeten Mg K_α-Strahlung, liegen die Zählraten für alle untersuchten Elemente und Betriebsarten bei 500 ÷ 50 000 cps.

Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses, besonders bei Zählraten von 500 ÷ 5000 cps, wurden die Spektren mehrmals aufgenommen und mit Hilfe eines Mikroprozessors (SDK 85) aufaddiert und geglättet. Zur numerischen Bearbeitung der Meßkurven können diese durch den Mikroprozessor an eine Rechenanlage (PDP 11) weitergegeben werden.

4.2 Auger-Elektronenspektroskopie

Die Energieverteilung der durch Elektronenbeschuß aus gelösten Auger-Elektronen wurde mit dem selben Spektrometer, welches auch zum Nachweis der Photoelektronen dient, gemessen.

Da zum einen der hohe Untergrund an inelastisch gestreuten Elektronen einen hohen Signalstrom bedingt und zum anderen die Intensität der Auger-Elektronen gegenüber diesem Untergrund sehr gering ist, kann die in der Photoelektronenspektroskopie benützte Impulszähltechnik nicht angewendet werden. Daher wurden die Messungen mit dem Lock-in-Verfahren durchgeführt. Abb.6 zeigt die dazu notwendigen Änderungen in der Signalverarbeitung. Dabei wird den beiden Spannungen der Halbkugeln U_{KK} und U_{GK} eine sinusförmige Wechselspannung (U_M) mit geringer Modulationsamplitude überlagert und somit das Spektrum der Auger-Elektronen moduliert. Durch Messung dieses modulierten Signals mit einem Lock-in-Verstärker (Model 122 der Firma Princeton) erhält man das differenzierte Eingangssignal.

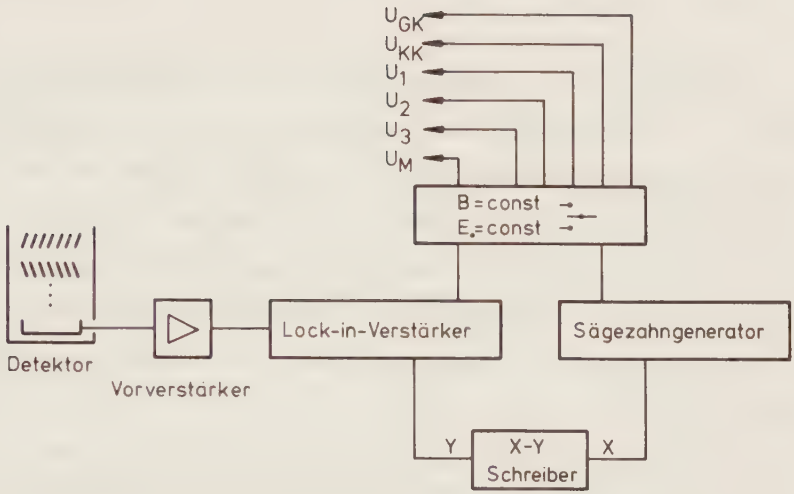


Abb.6 : Meßprinzip der Auger-Elektronenspektroskopie

Alle Auger-Messungen wurden mit einer Modulationsamplitude von 2 V und einer Modulationsfrequenz von 14,2 kHz durchgeführt. Bei der gewählten Modulationsspannung und einem Verzögerungsfaktor B=3 zeigen die Spektren gute Auflösung bei optimalem Peak-to-Peak-Verhältnis des Signals.

Zur Auslösung der Auger-Elektronen wurde eine kommerzielle Elektronenquelle der Firma Varian verwendet. Die Energie der Primärelektronen lag zwischen 1 und 3 keV. Der Emissionsstrom betrug 5 ÷ 15 µA. Probenstrommessungen an Aluminium ergaben dabei Werte von 3 µA bei einem Sondendurchmesser von etwa 0,5 mm und einem Emissionsstrom von 15 µA.

4.3 Sekundärionen-Massenspektroskopie

Zur Erzeugung des primären Ionenstrahls steht eine Ionenquelle IQE 12/63 der Firma Leybold-Heraeus zur Verfügung. Der Primärionenstrahl läßt sich durch ein Ablenksystem über die Probe rastern, wobei die maximale Auslenkung des Strahls in X- und Y-Richtung jeweils 1 cm beträgt. Dadurch ist es möglich, die Proben auch für die PES-Messungen durch Sputtern zu reinigen, da bei diesem Verfahren die analysierte Probenfläche ca. 3 x 9 mm beträgt.

Zum Nachweis der Sekundärionen dient das Quadrupolmassenspektrometer QMG 511 der Firma Balzers, welches von der Firma Leybold-Heraeus durch eine vorgeschaltete elektrostatische Linse modifiziert wurde [5].

Weiterhin verfügt das Nachweissystem über die Möglichkeit, Impulse nur über einen bestimmten Bereich der gesamten Rasterfläche der Ionenquelle zu messen, d.h. der Probenbereich, aus dem die Sekundärionen registriert werden, kann in definierter Weise gewählt werden und ist nicht identisch mit der abgerasterten Fläche. Dies ist vor allem für die Aufnahme von Tiefenprofilen wesentlich. Bei allen Analysen dieser Arbeit, bei denen gleichzeitig PES-, AES- und SIMS-Messungen durchgeführt wurden, wurde der Meßbereich zu 25 % der Rasterfläche gewählt.

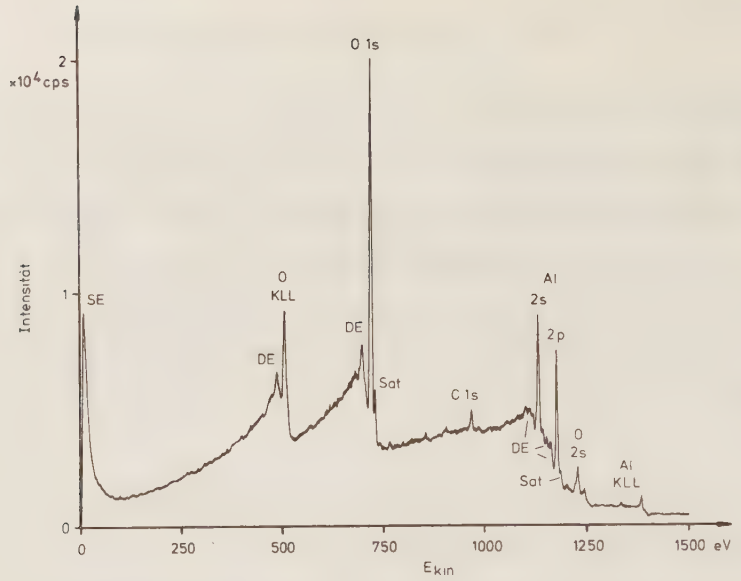
5. Qualitative Analyse

In diesem Abschnitt sollen am Beispiel von Aluminiumoxidproben typische Spektren der drei Verfahren demonstriert werden. Dabei handelt es sich bei den Abbildungen 8 und 9 um Spektren der gleichen Aluminiumoxidoberfläche, nachdem sie durch Beschuß mit Ar^+-Ionen gereinigt worden war. Abb.7 dagegen ist ein Spektrum einer ungereinigten, an Luft oxidierten Aluminiumoberfläche.

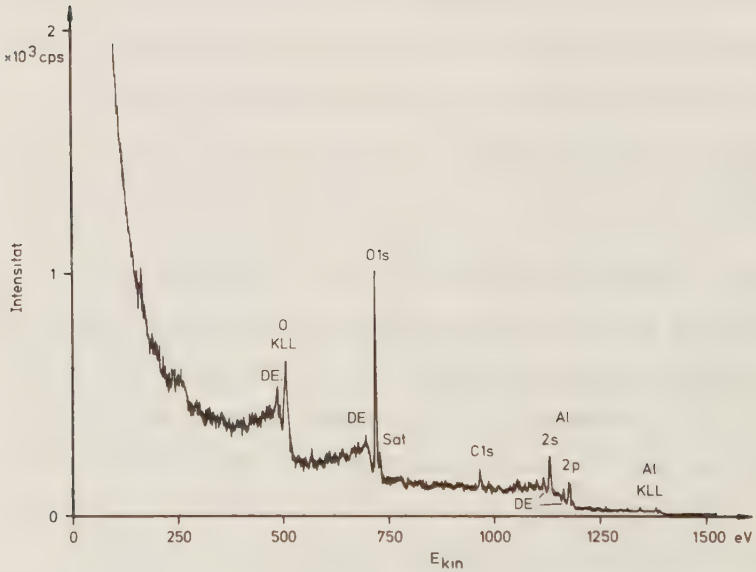
5.1 Photoelektronenspektroskopie

Abb.7 zeigt Photoelektronenspektren, die bei konstanter Verzögerung B=3 (Abb.7 a) und bei konstanter Transmissionsenergie E_T= 50 eV (Abb.7 b) aufgenommen wurden. Wie in Kapitel 6 gezeigt wird, stellen die beiden Kurven die Funktionen $E \cdot N(E)$ (Abb.7 a) und $N(E)/E$ (Abb.7 b) dar, wobei N(E) die Verteilungsfunktion der emittierten Photoelektronen ist.

Über einem Untergrund inelastisch gestreuter Elektronen erkennt man scharfe Peaks bei diskreten kinetischen Energien. Sie stammen sowohl von Photo- als auch von Auger-Elektronen, welche die Probe ohne inelastische Wechselwirkung verlassen haben. Die den Photoelektronen zuzuordnenden Peaks sind wie üblich durch ihr Ursprungsorbital, die der Auger-Elektronen durch ihren Übergang gekennzeichnet. Eine dritte Art von Peaks (in den Spektren mit "Sat." bezeichnet) sind Satelliten der Photoelektronenlinien. Die auslösende Mg K_α-Strahlung zeigt neben der starken $K_{\alpha 1,2}$-Linie noch zwei schwache Satelliten $K_{\alpha 3}$ und $K_{\alpha 4}$ [6] mit einer um ca. 10 eV höheren Energie. Da in dieser Arbeit



a)



b)

Abb.7 : Photoelektronenspektrum einer ungereinigten Aluminiumoxidoberfläche bei
a) konstantem Verzögerungsfaktor B
b) konstanter Transmissionsenergie E_T

kein Röntgenmonochromator angewendet wurde, tragen diese Satelliten ebenfalls zur Photoemission bei. Der Peak bei etwa 10 eV ist den Sekundärelektronen zuzuschreiben. Nach Gleichung (2) (Seite 7) können keine Photoelektronen oberhalb 1253,6 eV auftreten, die durch die Mg K_α-Strahlung angeregt werden. Die in Abb.7 oberhalb dieser Energie auftretenden Photoelektronen oder Auger-Elektronen werden durch die Röntgenbremsstrahlung verursacht.

Mit Hilfe von Gleichung (2) lassen sich die zu den gemessenen PES-Linien gehörenden Bindungsenergien bestimmen. Für die Zuordnung dieser Energien zu bestimmten Elementen liegen in der Literatur Tabellen vor [7], womit die an der Probenoberfläche auftretenden chemischen Elemente identifiziert werden können. Aus Abb.7 folgt z.B., daß die Aluminiumoxidoberfläche noch mit Kohlenstoff etwas verunreinigt ist.

Für die Oberflächenanalyse spielt die Informationstiefe eine wesentliche Rolle. Bei PES und AES wird diese Größe durch die inelastische Streuung der Elektronen in der Probe bestimmt, da nur die Elektronen in den entsprechenden Peaks auftreten, deren Energieverluste kleiner als die Linienbreite sind. Die Wahrscheinlichkeit eines Elektrons, die Strecke z im Festkörper ohne inelastischen Stoß zurückzulegen, ergibt sich zu $e^{-z/\lambda}$. Im Rahmen dieser Arbeit soll λ immer die mittlere freie Weglänge für inelastische Elektronenstreuung bedeuten. Experimentelle und theoretische Untersuchungen dieser Größe liegen für einige Elemente vor [8;9;10] und zeigen, daß λ für Energien um 100 eV ein Minimum zeigt mit Werten unter 1 nm. Für größere Energien wächst λ monoton und erreicht für 1500 eV Werte von einigen nm. Die Informationstiefe beträgt das drei- bis vierfache dieser mittleren freien Weglänge λ. Daraus ergibt sich, daß sowohl PES als auch AES sehr oberflächenspezifische Analysen-

verfahren sind. Damit wird auch deutlich, daß bereits geringe Oberflächenverunreinigungen deutliche Signale liefern.

Die inelastischen Streuprozesse machen sich im Spektrum deutlich als Untergrund links von jeder Linie, d.h. zu niedrigeren Energien, bemerkbar. In vielen Fällen lassen sich Plasmaverlustlinien mit Energieverlusten von 5 bis 30 eV beobachten, die in den Spektren mit "Pl." bezeichnet sind. Diskrete Energieverluste, die nicht eindeutig als Plasmaverluste gedeutet werden können, werden mit "DE." gekennzeichnet.

5.2 Auger-Elektronenspektroskopie

Abb.8 zeigt das mit dem Lock-in-Verstärker aufgenommene Auger-Elektronenspektrum einer durch Ionenbeschuß gereinigten Aluminiumoxidoberfläche.

Da die Auger-Linien im Energiespektrum "ortsfest" sind, d.h. nicht von der Energie der auslösenden Strahlung abhängen (Gleichung (3) Seite 9), können die Elemente direkt über die gemessenen kinetischen Energien identifiziert werden, deren Werte für die einzelnen Elemente ebenfalls tabelliert vorliegen [11].

Aus Abb.8 ergibt sich, daß neben Aluminium und Sauerstoff auf Grund des Ionenbeschusses Argon in die Probe implantiert wurde.

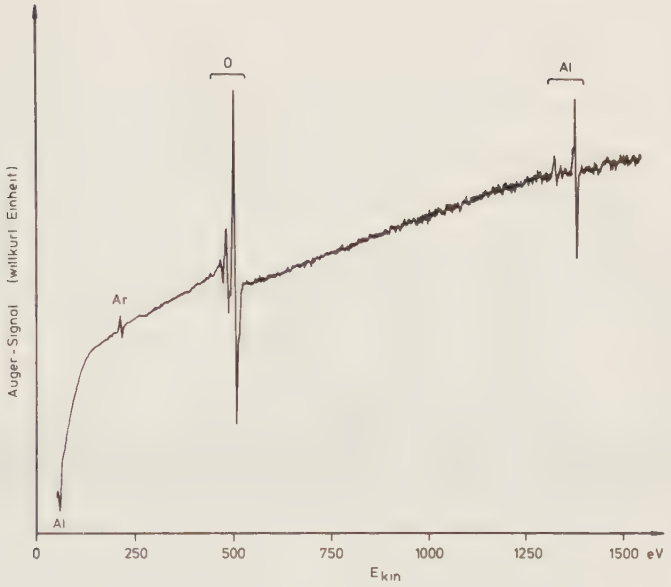
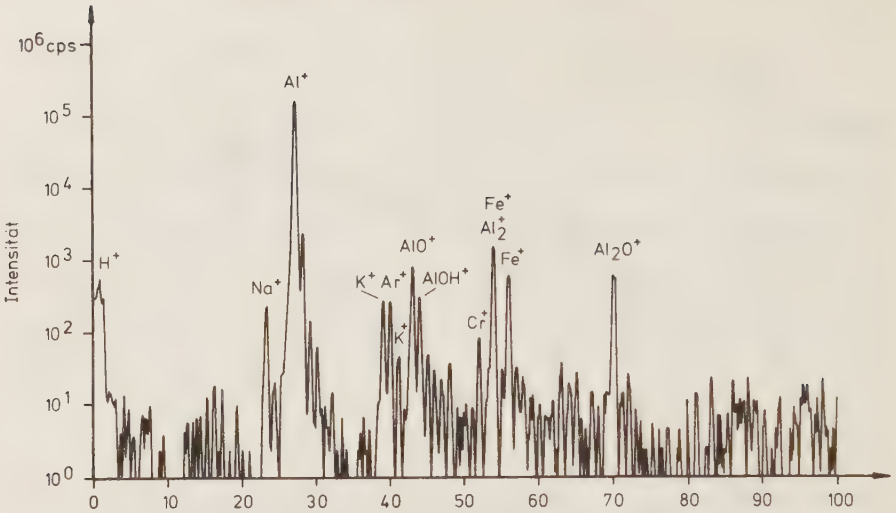


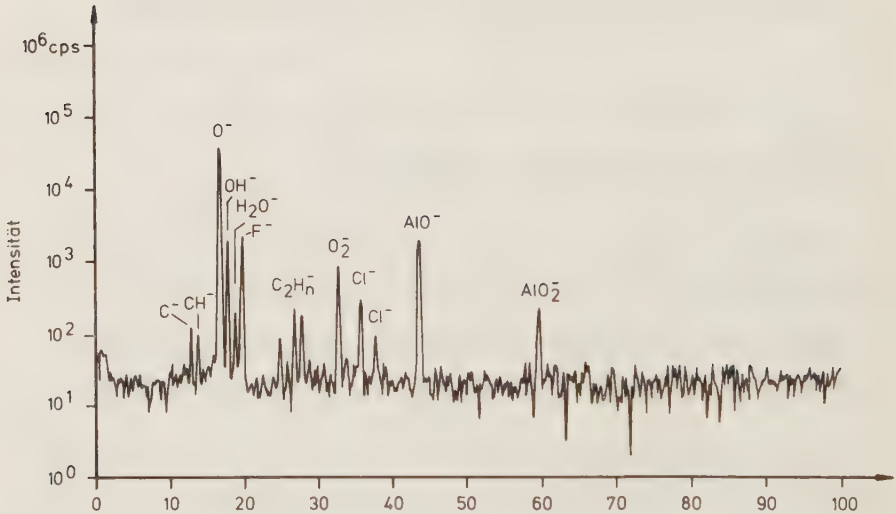
Abb.8 : Auger-Elektronenspektrum einer gereinigten Aluminiumoxidschicht.

5.3 Sekundärionen-Massenspektroskopie

In Abb.9 sind die SIMS-Spektren der gereinigten Probe (entsprechend Abb.8) dargestellt. Auffallend ist der Linienreichtum der beiden SIMS-Spektren im Vergleich zu den Photo- und Auger-Elektronenspektren. Dies ist auf die Molekülionenbildung zurückzuführen, die bei der Sekundärionen-Massenspektroskopie stark ausgeprägt ist. Neben den Masselinien, die den Elementen Al, O und C entsprechen, wie sie bei dieser Oberfläche in Abb.7 und 8 nachgewiesen werden, können in Abb.9 noch zahlreiche andere Elemente gefunden werden: z.B. Na, K, F, Cl. Dies ist auf die höhere Nachweisempfindlichkeit bei SIMS zurückzu-



a)



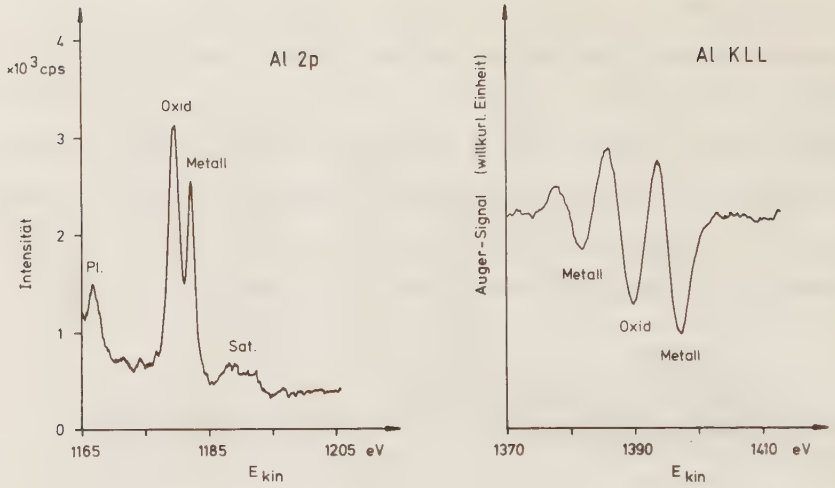
b)

Abb.9 : SIMS-Spektrum einer Aluminiumoxidoberfläche
a) positives Sekundärionenspektrum
b) negatives Sekundärionenspektrum

führen, die besonders für Alkalimetalle und Halogenide um mehrere Größenordnungen über der von PES und AES liegt. Ein großer Nachteil der starken Molekülionenbildung zeigt sich ebenfalls in Abb.9, daß nämlich ein Teil der Massenlinien nicht eindeutig identifiziert werden kann, was die qualitative Analyse im Vergleich zu PES und AES stark erschwert. Der konstante Untergrund im negativen Sekundärionenspektrum (Abb.9 b) ist auf die durch die Primärionen ausgelösten Elektronen zurückzuführen.

5.4 Chemische Information bei PES, AES und SIMS

Liegt ein Element in der Probe chemisch gebunden vor, so ändert sich je nach Bindungszustand nicht nur die Elektronendichteverteilung im Valenzband, sondern im geringen Maße auch die Bindungsenergie der inneren Schalen. Diese Änderung der Orbitalenergien kann mittels PES und AES direkt gemessen werden wie Abb.10 zeigt. Es handelt sich dabei um eine dünne Aluminiumoxidschicht, die anodisch auf massives Aluminium aufoxidiert wurde. Die Oxidschicht ist dabei so dünn, daß auch noch die von dem darunterliegenden Aluminium emittierten Photo- und Auger-Elektronen im Spektrum auftreten. Man erkennt die Verschiebung der Peaks des Oxids ("chemical shift") gegenüber dem Peak des reinen Aluminiums. Diese Verschiebungen können bis zu einigen eV betragen und hängen unter anderem vom Oxidationsgrad ab [12].



a) b)

Abb.10 : a) PES- b) AES-Spektrum einer Aluminiumoxid-schicht auf massivem Aluminium.

Auch bei SIMS unterscheiden sich die Massenspektren verschiedener chemischer Verbindungen, z.B. Aluminium und Aluminiumoxid, sehr deutlich bezüglich der Intensität der einzelnen Masselinien, vor allem der Molekülionen. Jedoch besteht kein einfacher Zusammenhang zwischen der Intensität einer Linie und der chemischen Bindungsformel des Atoms, so daß man für jede einzelne chemische Verbindung ein Eichspektrum ("fingerprint-spectrum") aufnehmen muß.

6. Quantitative Photoelektronenspektroskopie

Um zu einer quantitativen Aussage über die Konzentration c eines Elements der Probe mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie zu gelangen, sollen zwei Voraussetzungen erfüllt sein. Zum einen soll die Elementverteilung in der Probe homogen und die Oberfläche eben, zum anderen die Röntgenstrahlung monochromatisch sein. Dann läßt sich die Intensität I der Photoelektronen eines Elements durch die Beziehung ausdrücken:

$$I_i = I(h\nu) \cdot n_i \cdot \lambda_p(E_i) \cdot d\sigma(h\nu,\theta,X) \cdot T(E_i,E_T) \cdot G(E_i) \quad (5)$$

i	i-tes Element
X	Energieniveau des i-ten Elements
$I(h\nu)$	Intensität der Röntgenstrahlung der Energie $h\nu$
n_i	Atomkonzentration des i-ten Elements
$\lambda_p(E_i)$	mittlere freie Weglänge in der Probe für Elektronen der Energie E_i
$d\sigma(h\nu,\theta,X)$	differentieller Photoionisationsquerschnitt für Röntgenstrahlen der Energie $h\nu$ und dem Energieniveau X
θ	Winkel zwischen einfallender Röntgenstrahlung und den emittierten Elektronen
$T(E_i,E_T)$	Transmissionsfunktion für Elektronen der Energie E_i bei einer Transmissionsenergie E_T des Spektrometers
$G(E_i)$	Nachweisempfindlichkeit des Detektors für Elektronen der Energie E_i

Da die Intensität der Röntgenstrahlung nur schwer zu bestimmen ist, soll die Annahme gemacht werden, daß sie während der

Meßdauer (bis zu einer Stunde) konstant ist. Dann läßt sich diese Größe durch Vergleich zweier Photoelektronenlinien eliminieren:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{n_1 \cdot \lambda_P(E_1) \cdot d\sigma(h\nu,\Theta,X_1) \cdot T(E_1,E_T) \cdot G(E_1)}{n_2 \cdot \lambda_P(E_2) \cdot d\sigma(h\nu,\Theta,X_2) \cdot T(E_2,E_T) \cdot G(E_2)} \qquad (6)$$

Der differentielle Photoionisationsquerschnitt ergibt sich nach [19] zu:

$$d\sigma(h\nu,\Theta,X) = \sigma(h\nu,X) \cdot \frac{d\Omega}{4\pi} \cdot (1 - \frac{1}{4}\beta(h\nu,X) \cdot (3 \cdot \cos^2\Theta - 1)) \qquad (7)$$

wobei σ der totale Photoionisationsquerschnitt, β der Asymmetrieparameter der Winkelverteilung bei der Photoelektronenemission ist. Daß trotz der Einfachheit der Formeln (5) bis (7) die quantitative Analyse mittels PES noch nicht zum Routineverfahren geworden ist, hat seine Ursache darin, daß trotz einer größeren Anzahl experimenteller und theoretischer Untersuchungen die meisten der dort auftretenden Parameter noch nicht mit der wünschenswerten Genauigkeit bekannt sind [13;14].

6.1 Wirkungsquerschnitt für Photoionisation

Für den totalen Wirkungsquerschnitt σ liegen theoretische [15] und experimentelle [16÷18] Tabellenwerte vor. Am häufigsten werden die theoretischen Werte von Scofield [15] benützt; die experimentellen Werte wurden an verschiedenen kommerziellen Geräten erhalten. Wegen der unterschiedlichen Annahmen über die Transmission T der einzelnen Gerätetypen können diese Werte nicht ohne weiteres für alle Spektrometer übernommen werden. Für das in dieser Arbeit verwendete Spektrometer der Firma Leybold-Heraeus liegen bisher noch keine systematischen Untersuchungen

von experimentellen σ-Werten vor.

Der Vergleich der experimentellen und theoretischen σ-Werte ergibt im Mittel Abweichungen von 20 %, in Einzelfällen bis zu 40 %. Die experimentellen Werte wurden vorwiegend an Verbindungen gewonnen, da Messungen an Reinmetallen stärkere Streuungen ergaben [14].

Die Werte für den Asymmetriefaktor β ($-1 \leq \beta \leq +2$) wurden von Reilman u. a. [19] berechnet. Für den bei unserem Gerät vorliegenden Winkel von $\Theta = 60°$ ergibt sich:

$$Re = 1 - \frac{1}{4}\beta \cdot (3 \cdot \cos^2\Theta - 1) = 1 + \frac{1}{16}\beta \qquad (8)$$

Bei den in der Photoelektronenspektroskopie verwendeten Hauptlinien der chemischen Elemente liegt β zwischen 0 und +2, so daß Re zwischen 1 und 1,125 liegt. Gegenüber der Unsicherheit der anderen Faktoren in Formel (5) wird Re meist vernachlässigt, d. h. Re = 1 gesetzt. Auch zeigt sich, daß die Übereinstimmung mit experimentellen Werten meist besser wird, wenn der Faktor Re nicht berücksichtigt wird [17].

6.2 Mittlere freie Weglänge für inelastische Elektronenstreuung

Die mittlere freie Weglänge λ für die inelastische Elektronenstreuung tritt nicht nur bei der quantitativen Photoelektronenspektroskopie sondern auch bei der quantitativen Auger-Elektronenspektroskopie auf und ist daher seit Beginn der quantitativen Auger-Elektronenspektroskopie (1968) Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen [8;20÷22].

Seah und Dench [10] haben versucht, alle bisher vorliegenden experimentellen Ergebnisse durch eine einfache empirische Formel zu erfassen, die jedoch sicher nicht für alle Elemente und Verbindungen zuverlässige Werte liefert. So gilt im hier interessierenden Energiebereich 150 eV $\leq E_{kin} \leq$ 2000 eV nach [10] $\lambda \sim E^{0,5}$, während eher eine Abhängigkeit $\lambda \sim E^{0,65 \div 0,80}$ zutreffen dürfte [8;21÷23].

Die mittlere freie Weglänge λ ist matrixabhängig, d. h. Proben verschiedener chemischer Zusammensetzung haben unterschiedliche λ-Werte, so daß für jede einzelne chemische Verbindung dieser Wert experimentell oder theoretisch bestimmt werden muß. Für einige Elemente und Verbindungen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, sind in Abb.11÷13 λ-Werte aufgeführt. Die Kurven entsprechen dabei theoretischen Werten bzw. der empirischen Formel von Seah und Dench, während die experimentellen Werte verschiedener Autoren durch unterschiedliche Symbole gekennzeichnet sind. Die Zuordnung der Symbole zu den Literaturzitaten enthält Tabelle I.

Die Meßergebnisse wurden fast ausschließlich mit der sogenannten "overlayer"-Technik gewonnen, bei der eine dünne Schicht bekannter Dicke des Elementes oder der Verbindung B auf eine Unterlage A aufgebracht wird. Aus der Abnahme der Intensität der Unterlage bzw. dem Anwachsen der Intensität der Linie des Materials B mit wachsender Schichtdicke läßt sich λ bestimmen (siehe Kapitel 8). Allerdings wurde verschiedentlich [24÷26] darauf hingewiesen, daß die so ermittelten λ-Werte infolge elastischer Streuung der Elektronen von der mittleren freien Weglänge λ für inelastische Streuung abweichen. Für senkrechte Emission der Photoelektronen, wie sie bei unserem Gerät vorliegt, beträgt diese Abweichung z.B. für Al_2O_3 20 %. Dies muß bei einem

Vergleich von theoretischen und experimentellen λ-Werten berücksichtigt werden.

Für die Schichtdickenmessung (vergleiche Kapitel 8) spielt dieser Effekt keine Rolle, wenn man experimentelle λ-Werte verwendet, die nach der "overlayer"-Technik bestimmt wurden.

Die Abb.11÷13 zeigen, daß die theoretischen und die von den verschiedenen Autoren gemessenen λ-Werte starke Abweichungen aufweisen. Dies ist auf die Schwierigkeit zurückzuführen, Schichten definierter chemischer Zusammensetzung und vorgegebener Dicke im Schichtdickenbereich unter 10 nm zu präparieren. Die hier deutlich werdende Unsicherheit genauer λ-Werte ist derzeit noch ein wesentlicher Grund für die begrenzte Genauigkeit der quantitativen Photoelektronenspektroskopie. Wie Abb.13 für die in dieser Arbeit vor allem untersuchten Proben von Aluminium und Aluminiumoxid zeigt, stimmen beim Aluminium die meisten experimentellen Werte im Rahmen der Zeichengenauigkeit gut mit den theoretischen Werten von Penn [8] und Ashley [22] überein, während die Kurve nach Seah die Meßwerte schlechter annähert. Für Aluminium wurden in dieser Arbeit folgende λ-Werte verwendet: Al 2s-Linie $\lambda = 2{,}2$ nm und Al 2p-Linie $\lambda = 2{,}3$ nm. Bei Aluminiumoxid dagegen weichen die Meßwerte stärker von den entsprechenden theoretischen Kurven ab. Dabei ist noch zu beachten, daß die beiden Kurven von Penn und Seah mit einer Dichte von 3 gr/cm^3 berechnet wurden, was dem Wert für anodisch oxidierte Oxidschichten entspricht. Die Kurve von Ashley wurde der Literatur entnommen und gilt für $\rho = 4{,}05$ gr/cm^3. Die entsprechende Kurve für $\rho = 3$ gr/cm^3 müßte bei etwas höheren λ-Werten verlaufen. Da diese Unsicherheit für die quantitativen Untersuchungen der Aluminiumoxide zu groß war, wurde versucht, durch eigene Messungen einen zuverlässigen Wert für λ zu erhalten.

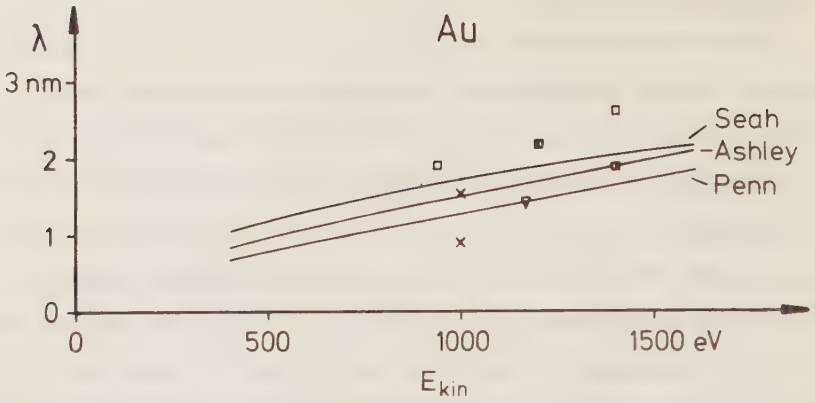


Abb.11 : Mittlere freie Weglänge λ für inelastische Elektronenstreuung in Gold. Die durchgezogenen Kurven entsprechen Modellen von Penn [8], Seah [10] und Ashley [22]. Die Symbole stellen experimentelle Werte verschiedener Autoren dar. In Tabelle I sind die Symbole den Autoren zugeordnet.

▽ [9]	△ [32]	◑ [40]
⋈ [26]	● [34]	◐ [41]
× [27]	▲ [35]	⊖ [42]
◨ [28]	■ [36]	◇ [43]
◧ [29]	+ [37]	⊙ [44]
□ [30]Au,[33]Si	✱ [38]	⧗ [45]
○ [31]	▼ [39]	◆ [46]
⧗ diese Arbeit		

Tabelle I
Symbole der in Abb.11÷13 zitierten Autoren.

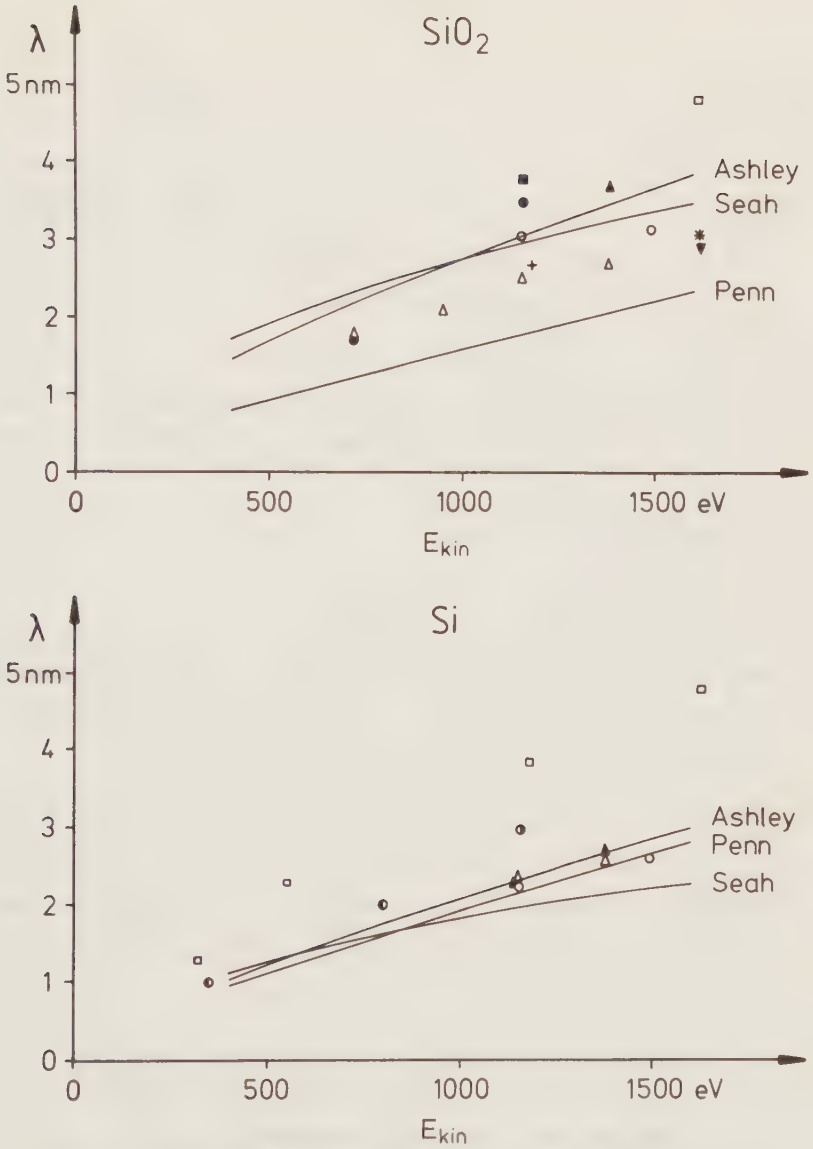


Abb.12 : Mittlere freie Weglänge λ für inelastische Elektronenstreuung in Siliziumoxid und Silizium. Die durchgezogenen Kurven entsprechen Modellen von Penn [8], Seah [10] und Ashley [22]. Die Symbole stellen die experimentellen Werte verschiedener Autoren dar. In Tabelle I sind die Symbole den Autoren zugeordnet.

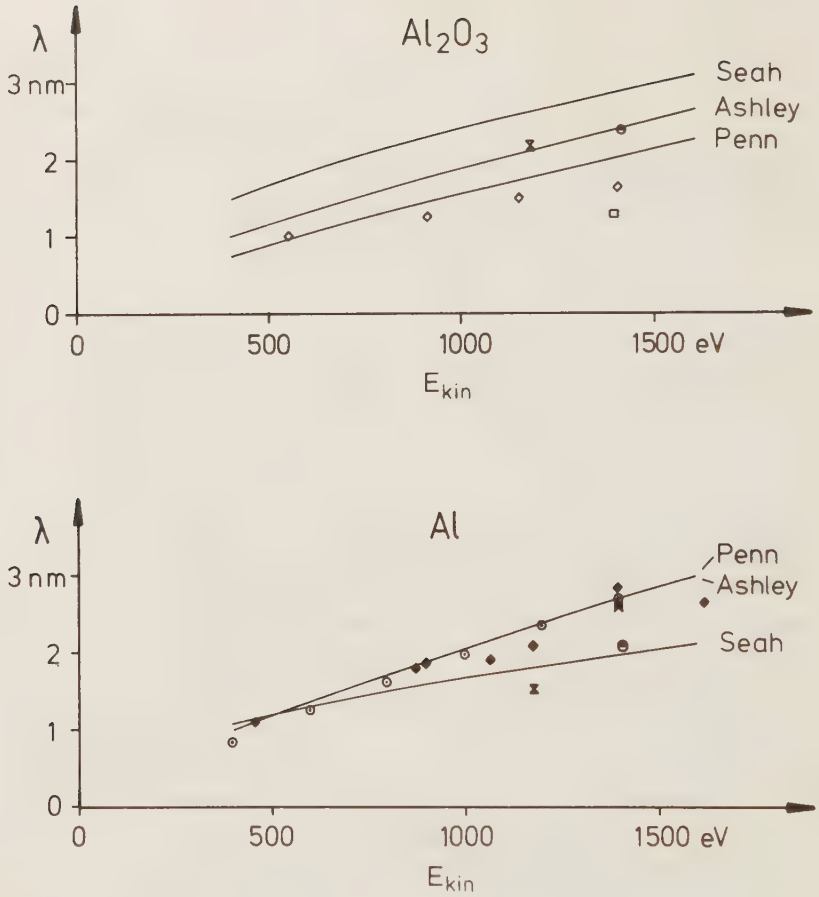


Abb.13 : Mittlere freie Weglänge λ für inelastische Elektronenstreuung in Aluminiumoxid und Aluminium. Die durchgezogenen Kurven entsprechen Modellen von Penn [8], Seah [10] und Ashley [22]. Die Symbole stellen experimentelle Werte verschiedener Autoren dar. In Tabelle I sind die Symbole den Autoren zugeordnet.

Wie in Kapitel 8 erläutert wird, läßt sich mittels der dort aufgeführten Formeln (23) und (24) aus der Intensität der Aluminium-Linien des Metalls und des Oxids die Schichtdicke einer auf metallischem Aluminium aufgewachsenen Oxidschicht bestimmen, falls der λ-Wert des Oxids bekannt ist. Umgekehrt kann bei bekannter Schichtdicke des Oxids der λ-Wert berechnet werden. Um Aluminiumoxidschichten bekannter Dicke herzustellen, wurde das Verfahren der anodischen Oxidation verwendet. Je nach Art des verwendeten Elektrolyts lassen sich Oxidschichten unterschiedlicher Art erzeugen [47]. Falls das entsprechende Oxid im Elektrolyten unlöslich ist, entstehen Oxidschichten, die bei einer bestimmten Dicke und Spannung den elektrischen Stromfluß durch die elektrolytische Anordnung sperren (sog. "barriere"-Oxide), wobei zwischen Schichtdicke und angelegter Spannung ein einfacher Zusammenhang besteht. Bei unseren Versuchen wurde als Elektrolyt eine 3 %-ige Ammonium-Tartrat-Lösung mit einen ph-Wert von 5,5 verwendet, wie sie als Standardlösung bei der elektronenmikroskopischen Präparation von Oxidschichten verwendet wird. Die entstehenden Oxidschichten sind weitgehend homogen und porenfrei [48]. Bei Anlegen einer Spannung fließt zunächst ein elektrischer Strom (er war bei unseren Experimenten auf 320 nA begrenzt), der bei Erreichen einer bestimmten Oxiddicke schnell auf einen kleinen Leckstrom abfällt, da das entstehende Aluminiumoxid die Wirkung einer Sperrschicht hat. Bei dem hier verwendeten Elektrolyten gilt bei Zimmertemperatur, daß eine Steigerung der Spannung um 1 Volt einer Schichtdickenzunahme von 1,35 ÷ 1,37 nm entspricht [49÷51]. Es wurden Aluminium-Proben (99,999 %) mechanisch und teilweise auch elektrolytisch poliert, um zu kontrollieren, inwieweit die Oxiddicke von der vorhergehenden Präparation der Probe abhängt. Dann wurden diese Proben bei

verschiedenen Spannungen anodisch oxidiert und anschließend sofort das Spektrum der Al 2p-Linie gemessen, um eine weitere Oxidation an Luft zu verhindern.

Mit Hilfe der Gleichung (23) aus Kapitel 8 kann dann aus dem Verhältnis der beiden Intensitäten die Größe d/λ bestimmt werden, da die Intensitäten I_{ox_∞} und I_{met_∞} durch Messungen von dicken Aluminiumoxidschichten bzw. reinen Aluminiumoberflächen bestimmt werden konnten. Wie jedoch Abb.10 a bereits veranschaulichte, überlappen sich die beiden Linien des Metalls und des Oxids im aufgenommenen Spektrum, so daß die Intensitäten der Einzellinien nur fehlerhaft bestimmbar sind. Aus diesem Grunde wurde die Größe d/λ auf einem anderen Wege gewonnen. Es wurde versucht, die gemessenen Spektren der oben beschriebenen Präparate zu rekonstruieren, indem die Spektren der reinen Substanzen mittels der Gleichungen (19) und (20) aus Kapitel 8 mit Hilfe des Computers berechnet und addiert wurden. Bei der Berechnung ist d/λ der einzige frei variierbare Parameter. Das Ergebnis der Berechnungen wurde auf einem graphischen Terminal mit den Meßergebnissen verglichen. Die Ergebnisse sind in Abb.14 zusammengefaßt.

Zwischen der Schichtdicke d und der Spannung besteht der erwartete lineare Zusammenhang, wobei die mechanisch und elektrolytisch polierten Proben keinen Unterschied zeigen. Diese Linearität ist für größere Schichtdicken schon lange bekannt [52], wurde jedoch für Schichtdicken unter 5 nm bisher noch nicht mit der hier erreichten Genauigkeit bewiesen. Außerdem zeigt Abb.14, daß die Gerade nicht durch den Nullpunkt geht. Dies ist dadurch zu erklären, daß innerhalb der Oxidschicht eine Spannung existiert. Ihre Größe ergibt sich aus der Abb.14 zu 0,93 Volt. Diese Spannung wurde bereits in der grundlegenden Arbeit von Mott [53]

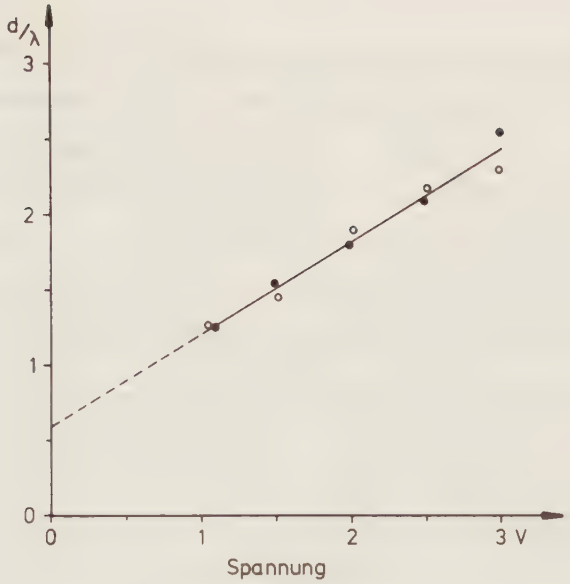


Abb.14 : Relative Schichtdicke d/λ von Aluminiumoxid auf reinem Aluminium bei anodischer Oxidation (● mechanisch, o elektrolytisch poliert).

über die Bildung von Oxidfilmen postuliert.

Bei Untersuchungen an MIM-Schichten mit thermisch oxidiertem Aluminium (Al-Al_2O_3-Metall) haben Pollack und Morris [54] diese Spannung mit einem Wert von 0,92 Volt nachgewiesen. Daraus folgt, daß die Spannung, die sich innerhalb der Oxidschicht bildet, bei anodischer Oxidation den selben Wert annimmt wie bei thermisch oxidiertem Aluminiumoxid, während z.B. bei Oxidation in einer Sauerstoff-Glimmentladung der entsprechende Wert 0,35 Volt beträgt [55]. Außerdem haben Schankoff u. a. [56] bei der Messung der Dicke von Aluminiumoxidschichten mittels ihrer Durchschlagfestigkeit (Hg-Tropfen-Methode) festgestellt, daß im Diagramm Durchschlagsspannung/Schichtdicke die Gerade wie in Abb.14 die Achse der Schichtdicke bei einem Wert von 1,2 nm

schneidet, was sehr gut mit dem Schnittpunkt der Geraden in Abb.14 von 1,27 nm übereinstimmt. Wenn man als Mittelwert aus der Literatur [49÷51] für die Schichtdickenzunahme/Volt einen Wert von 1,36 nm/V annimmt, so ergibt sich aus der Steigung der Geraden in Abb.14 ein Wert von (2,2 ± 0,1) nm als mittlere freie Weglänge für die Al 2p-Elektronen (1180 eV). Dieser Wert ist in Abb.13 eingetragen und stimmt gut mit der Kurve von Ashley überein. Aus der Energieabhängigkeit dieser Kurve ($\lambda \sim E_{kin}^{0,72}$) ergeben sich für die Al 2s-Elektronen (1130 eV) ein Wert von 2,13 nm und für die O 1s-Elektronen (720 eV) von 1,54 nm. Diese Werte wurden im folgenden für die quantitative Photoelektronenspektroskopie verwendet und stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit zufällig mit den Werten von Aluminium überein. Abb.14 läßt sich als Eichkurve für Schichtdickenmessungen bei anodischer Oxidation verwenden, wobei gilt: d = 1,27 + 1,36 U (d in nm, U in Volt) (9).

6.3 Die Transmission des Halbkugelspektrometers EA 10

Die Transmission T ist das Verhältnis der Elektronen, die durch den Austrittspalt das Spektrometer verlassen zur Gesamtintensität der emittierten Elektronen der Energie E_i. T hängt von der Geometrie und den Betriebsparametern des Spektrometers ab und muß daher für jedes Spektrometer gesondert bestimmt werden.

Für die Abhängigkeit der Transmission vom Verzögerungsfaktor B bzw. der Transmissionsenergie E_T ergibt sich theoretisch nach [3]:

für konstante Verzögerung B: $T_B = k \cdot E_{kin}/B^2$ (10)

und für konstante Transmissionsenergie E_T: $T_T = k \cdot E_T^2/E_{kin}$ (11)

wobei k eine Gerätekonstante ist. Nach Gleichung (5) erhält man dann für die gemessenen Intensitäten:

$$I_B \sim k \cdot E_{kin}/B^2 \quad (12) \qquad I_T \sim k \cdot E_T^2/E_{kin} \quad (13)$$

Obwohl beide Beziehungen (10) und (11) für T häufig angewendet werden beim Vergleich von Intensitäten, die mit unterschiedlichen Spektrometern bei verschiedenen Werten von B und E_T registriert wurden, steht bis jetzt ihre experimentelle Verifizierung noch weitgehend aus.

Seah [14] hat für eine Reihe kommerzieller Spektrometer die bisherigen Untersuchungen zusammengefaßt. Dabei wurde meist, von Gleichung (6) ausgehend, Intensitäten von Linien bestimmt und unter Verwendung theoretischer Werte für λ und σ Verhältnisse der Transmission bestimmt, wobei die schon erwähnten Unsicherheiten von λ und σ einfließen. Während für die Transmission bei konstanter Verzögerung die verschiedenen Spektrometer das erwartete Verhalten $T_B \sim E_{kin}$ zeigen [17;57;58], tritt für die Transmission T bei konstanter Spektrometerenergie bei den einzelnen Geräten unterschiedliches Verhalten auf: $T_T \sim E_{kin}^{-1}$ bzw. $T_T \sim E_{kin}^{-0,5}$ oder T_T ist nahezu unabhängig von E_{kin} [14;57;59]. Es können bei einem Gerät in verschiedenen Energiebereichen auch unterschiedliche Energieabhängigkeiten von T auftreten. Dieses Verhalten ist durch den Bau der Verzögerungsoptik, die Spaltbreiten, Objektgröße usw. bestimmt. Da die an einem Spektrometer gewonnenen Ergebnisse oft in unzulässiger Weise auf alle übrigen Spektrometer übertragen werden und an dem Energiespektrometer EA 10 der Firma Leybold-Heraeus noch keine zusammenhängenden Untersuchungen über die Transmission vorliegen, wurde

die Gültigkeit der beiden Beziehungen (12) und (13) experimentell geprüft, da ohne die Kenntnis der Transmission des Spektrometers quantitative Untersuchungen mit einem sehr großen Unsicherheitsfaktor behaftet sind.

Aus Gleichung (5) ergibt sich, daß bei Intensitätsmessungen immer das Produkt $T(E_i,E_T)\cdot G(E_i)$ auftritt. Da über die Energieabhängigkeit von $G(E_i)$ keine Messungen vorliegen war es erforderlich, die Größe $T(E_i,E_T)\cdot G(E_i)$ experimentell zu bestimmen. Es erschien vorteilhaft, statt der Intensitäten von Linien die Intensität des inelastischen Untergrundes zu verwenden. So wurden Photoelektronenspektren einer Silber- und Kohlenstoff-Probe mit verschiedenen Betriebsparametern registriert. Zunächst wurde die Gültigkeit der beiden Gleichungen einzeln geprüft.

In Abb.15 ist für vier verschiedene kinetische Energien (E_{kin}= 500 und 800 eV bei Kohlenstoff, E_{kin}= 200 und 1100 eV bei Silber) $I_B^{-0,5}$ über B (Abb.15 a) und $I_T^{0,5}$ über E_T (Abb.15 b) aufgetragen, wobei sich in beiden Fällen Ursprungsgeraden ergeben müssen. Ferner sind in Abb.15 die Meßergebnisse für die beiden Betriebsarten des Detektors dargestellt: im Falle der durchgezogenen Kurven liegt die erste Dynode des Detektors auf Masse ("ground-mode"), im Falle der punktierten Kurven auf einem variablen Potential ("biased-mode"). Im letzteren Fall soll nach Werksangabe eine konstante Nachweisempfindlichkeit $G(E_i)$ des Detektors für Elektronen unterschiedlicher Energie erreicht werden. In beiden Fällen, B=const. und E_T=const., ergeben sich im "biased-mode" geringere Zählraten als im "ground-mode". Für B=const. zeigt die Abb.15 a keinen wesentlichen Unterschied im Verlauf der Kurven: in beiden Fällen erhält man für geringe Verzögerungsfaktoren (B=3, B=10) Geraden, während für B=30

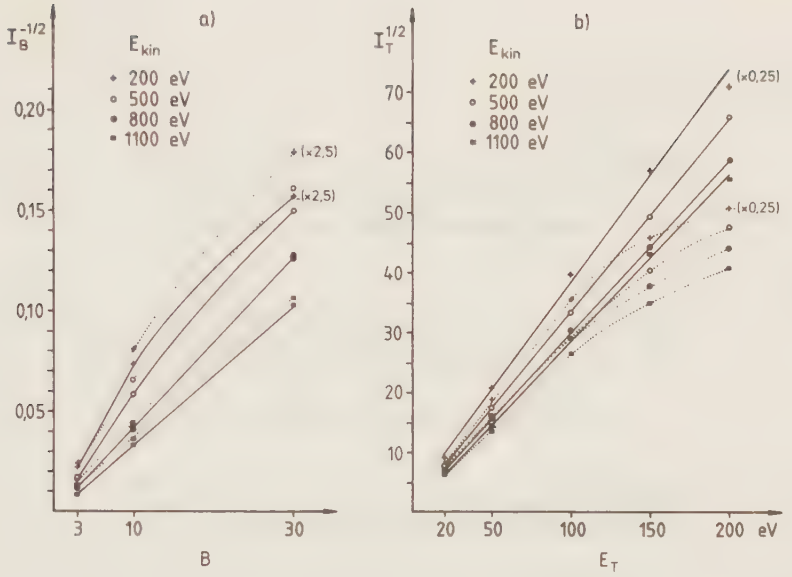


Abb.15 : Die Transmission T des Halbkugelspektrometers bei Variation a) des Verzögerungsfaktors B und b) der Transmissionsenergie E_T, gemessen am Untergrund der Spektren des Kohlenstoffes (500 und 800 eV) und des Silbers (200 und 1100 eV).

Abweichungen auftreten.

Für E_T=const. (Abb.15 b) ergibt sich eindeutig, daß für quantitative Untersuchungen bei verschiedenen Energien der "ground-mode" genauere Werte liefert.

Ein weiterer Test der beiden Gleichungen ergibt sich aus der Quotientenbildung der beiden Beziehungen (12) und (13). Die Ergebnisse sind in Abb.16 a und b dargestellt. Aufgetragen ist $(I_B/I_T)/E_{kin}^2$ über dem Energiebereich von 200 bis 1100 eV. Auf Grund der Ergebnisse von Abb.15 b wurde für E_T=const. nur der "ground-mode" weiter ausgewertet, während für B=const. beide Betriebsarten des Detektors verwendet wurden. Aus Gleichung (12) und (13) folgt:

$$(I_B/I_T)/E_{kin}^2 = 1/(B \cdot E_T)^2 \qquad (14)$$

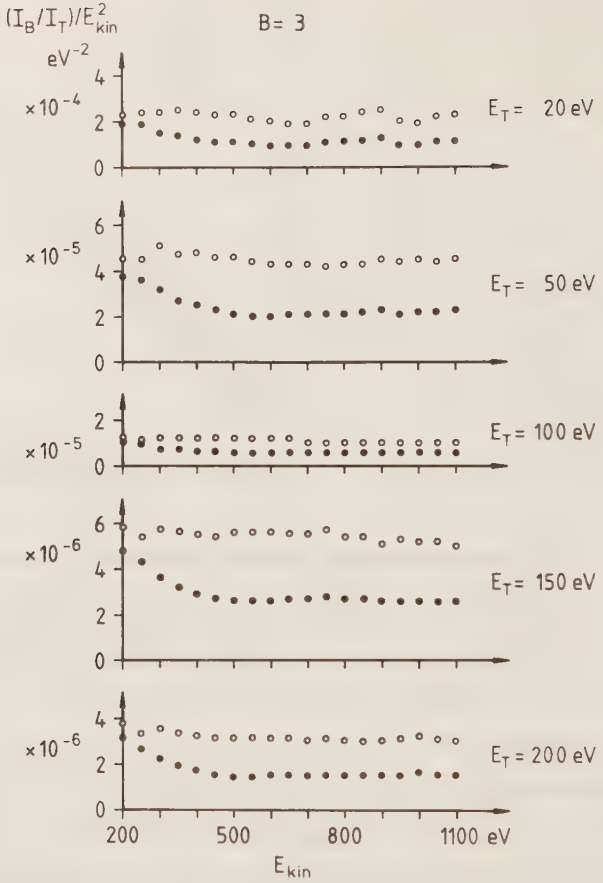


Abb.16 a : $(I_B/I_T)/E^2_{kin}$ in Abhängigkeit von der kinetischen Energie für den Verzögerungsfaktor B=3.
ooo : Detektor im "ground-mode"
●●● : Detektor im "biased-mode"

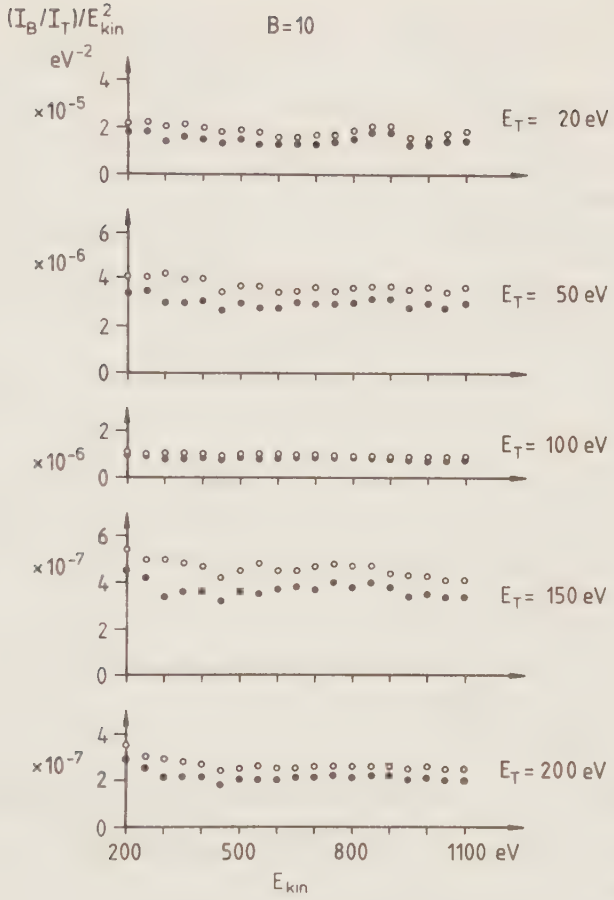


Abb.16 b : $(I_B/I_T)/E^2_{kin}$ in Abhängigkeit von der kinetischen Energie für den Verzögerungsfaktor B=10.
ooo : Detektor im "ground-mode"
●●● : Detektor im "biased-mode"

Deutlich ist zu erkennen, daß alle Kurven, bei denen der Detektor auf Massepotential liegt, im Rahmen der Meßgenauigkeit horizontal verlaufen, was bedeutet, daß $(I_B/I_T) \sim E_{kin}^2$ gilt. Diese gute Übereinstimmung mit dem theoretisch zu erwartenden Verlauf wurde bisher noch bei keinem anderen Spektrometer erreicht. So ergeben z.B. Messungen von Richter und Peplinski [60] am Spektrometer ES 200 B der Firma AEI-KRATOS eine Abhängigkeit $(I_B/I_T) \sim E^{1,25}$, was auf eine Abhängigkeit $I_T \sim E^{-0,25}$ hinweist. Die Kurven im "biased-mode" für B=const. weisen besonders für B=3 unterhalb 500 eV starke Abweichungen auf. Daraus ergibt sich, daß der "ground-mode" für Intensitätsmessungen vor allem unter 500 eV vorzuziehen ist, da offensichtlich die Nachweisempfindlichkeit $G(E_i)$ des Detektors unterhalb 500 eV energieabhängig wird.

Aus Abb.15 und 16 lassen sich über die Detektorempfindlichkeit folgende Aussagen machen:

1. $G(\text{biased}) < G(\text{ground})$
2. $G_B(\text{ground})$ und $G_T(\text{ground})$ sind für Spektrometerenergien >20 eV von der kinetischen Energie unabhängig, d.h. $G_B(\text{ground}) = G_T(\text{ground})$.
3. $G_B(\text{biased})$ wird für kinetische Energien <500 eV energieabhängig. Für B=3 entspricht dies einer Spektrometerenergie von <170 eV.

Aus Abb.16 ergeben sich für den Detektormode "ground" die in Tabelle II aufgeführten Mittelwerte für den Ausdruck

$$\frac{(I_B/I_T)}{E_{kin}^2} = \frac{1}{(B \cdot E_T)^2}$$

E_T	B=3	B=10	
20 eV	$(2,26 \pm 0,19) \cdot 10^{-4}$	$(1,91 \pm 0,20) \cdot 10^{-5}$	11,83
50 eV	$(4,50 \pm 0,22) \cdot 10^{-5}$	$(3,80 \pm 0,25) \cdot 10^{-6}$	11,84
100 eV	$(1,19 \pm 0,06) \cdot 10^{-5}$	$(1,01 \pm 0,06) \cdot 10^{-6}$	11,78
150 eV	$(5,49 \pm 0,22) \cdot 10^{-6}$	$(4,64 \pm 0,32) \cdot 10^{-7}$	11,83
200 eV	$(3,21 \pm 0,18) \cdot 10^{-6}$	$(2,71 \pm 0,25) \cdot 10^{-7}$	11,84

Tabelle II

Mit diesen experimentellen Tabellenwerten lassen sich die Spektren, die bei verschiedenen Betriebsparametern registriert wurden, miteinander vergleichen. Ein Vergleich der Tabellenwerte mit den theoretischen Werten ergibt eine Abweichung von max. 20 %, d.h. die Werksangaben differieren um 10 % mit den experimentellen Werten. In der 4. Spalte von Tabelle II wurde der Quotient aus Spalte 2 und 3 gebildet. Dies ist ein Test für die Meßgenauigkeit der Intensitäten, da sich dabei ein konstanter Wert ergeben muß. Die Abweichungen liegen bei wenigen Prozent, was zeigt, daß die Messungen untereinander konsistent sind.

Die bisherigen Ergebnisse der Intensitätsmessungen am Untergrund müssen auch für die Linien von Photo- bzw. Auger-Elektronen gelten, sofern die Flächen der Linien betrachtet werden. Da jedoch die Bestimmung der Flächen aufwendig ist, wie im folgenden Kapitel gezeigt wird, werden in der Praxis häufig zur Vereinfachung die Peakhöhen bzw. das Produkt aus Peakhöhe und Halbwertsbreite $I_o \cdot \Delta E$ verwendet. Dies gilt z.B. auch für eine Reihe von Arbeiten, in denen Tabellen von experimentell bestimmten relativen Intensitäten aufgeführt sind [61÷64],

die für die quantitative Analyse sehr nützlich sind.

Falls alle Linien, die man bei einer Untersuchung vergleichen will, etwa die gleiche Linienbreite und Linienform besitzen, wirkt sich die Spektrometerauflösung in gleicher Weise aus, so daß ein Vergleich von Peakhöhen sinnvoll ist. Da diese Voraussetzung jedoch selten gegeben ist, kann eine quantitative Analyse, die nur die Peakhöhen berücksichtigt, leicht zu Fehlern führen, während das Produkt $I_o \cdot \Delta E$ auch bei unterschiedlicher Linienbreite und Form eine brauchbare Näherung darstellt. Kemeny [65] hat zwar versucht, für die Peakhöhen eine allgemeine Darstellung herzuleiten, da er jedoch für die Linienform Gauß-Verteilungen annimmt, ist vom Gebrauch dieser Formeln nur begrenzte Genauigkeit zu erwarten.

Um die Gültigkeit der Beziehungen (12) und (13) auch für Intensitäten von Linien zu testen, wurden Spektren der Kupfer 2p-Linie bei ca. 323 eV, der Sauerstoff 1s-Linie bei 720 eV und der Aluminiumoxid 2s-Linie bei 1132 eV für alle oben beschriebenen Betriebsarten aufgenommen. Aus diesen Meßkurven wurden die Flächen, sowie das Produkt $I_o \cdot \Delta E$ bestimmt. Für E_T=const. ergaben sich die gleichen Kurvenverläufe, wie sie in Abb.16 b dargestellt sind, während für B=const. die Kurven sowohl für den "biased-mode" als auch für den "ground-mode" die nach Gleichung (12) und (13) geforderte Linearität erfüllen. Die Ergebnisse für das Produkt $I_o \cdot \Delta E$ zeigt Abb.17.

Damit ist gezeigt, daß für das Spektrometer EA 10 die Beziehung $I_B/I_T \sim E^2$ in dem für die Photoelektronenspektroskopie wesentlichen Energiebereich sehr genau erfüllt ist. Aus den Intensitätsmessungen in Kapitel 6.5 für B=const. ergeben sich bei der Annahme $T_B \sim E_{kin}$ keine systematischen energieabhängigen Abweichungen von den theoretischen Werten, so daß aus der

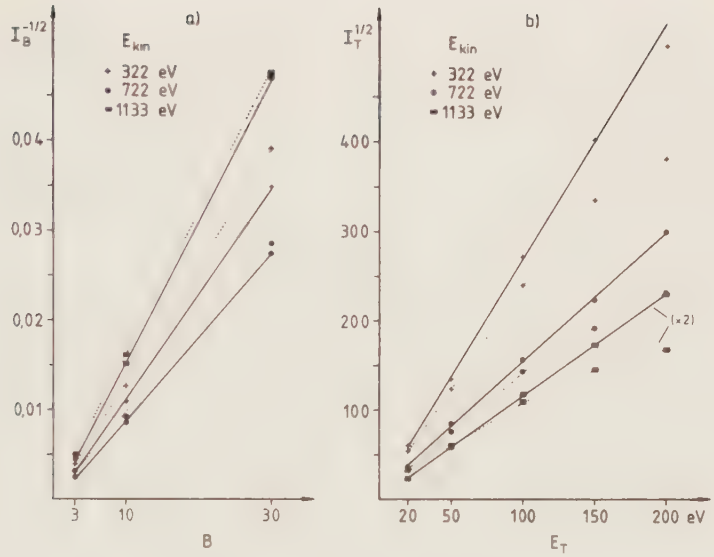


Abb.17 : Transmission T des Halbkugelspektrometers unter Berücksichtigung des Produkts $I_o \cdot \Delta E$.

Annahme $T_B \sim E_{kin}$ dann $T_T \sim E_{kin}^{-1}$ folgt. Für das vorliegende Spektrometer kann man daher davon ausgehen, daß im Gegensatz zu vielen anderen kommerziellen Geräten die beiden Gleichungen (12) und (13) erfüllt sind.

6.4 Die Intensität der Photoemissionslinien

Zunächst erscheint eine Bestimmung der Flächen dieser Linien nicht problematisch. Die erste Schwierigkeit besteht jedoch darin, den inelastischen Untergrund unter der Linie zu ermitteln. Am einfachsten ist das Vorgehen, visuell eine Gerade zwischen zwei Punkte auf beiden Seiten der Linie zu ziehen. Die Punkte werden dabei so gewählt, daß sich die Gerade möglichst tangen-

tial zu beiden Seiten der Meßkurve anpaßt, wobei diese Wahl der Punkte immer etwas willkürlich ist. Eine genauere Methode der Untergrundsbestimmung gibt Shirley [66] an. Sie beruht auf der Annahme, daß der Untergrund bei einer Energie E_o proportional der gesamten Intensität (Linien + Untergrund) für $E > E_o$ ist. Bei dieser Methode ist allerdings der Einsatz eines Kleinrechners hilfreich. Ein weiteres schwieriges Problem bei der Flächenbestimmung ist eine Folge der sogenannten intrinsischen Energieverluste: gleichzeitig mit der Photoionisation werden noch andere Elektronen des ionisierten Atoms oder seiner Umgebung angeregt. Die dafür erforderliche Anregungsenergie fehlt dem emittierten Photoelektron. Dies äußert sich im Spektrum in verschiedener Weise. Bei Metallen z.B. wird durch Anregung von Elektronen aus dem Leitungsband die Photoelektronenlinie in charakteristischer Weise asymmetrisch, was in Kapitel 7 näher diskutiert wird. Außerdem können bei allen Elementen weitere Energieverluste auftreten entweder in Form von diskreten Energieverlustlinien (den sogenannten shake-up-Satelliten) oder Kontinua, die meist vom übrigen inelastischen Untergrund nicht unterschieden werden können. Die in Formel (5) auftretende Intensität I ist aber die Summe der Intensitäten der Photoelektronenlinie und aller ihrer intrinsischen Strukturen. Da für die Auswertung jedoch immer nur die Fläche unter der Linie selbst benützt wird, wird I systematisch zu klein bestimmt. Untersuchungen [13] haben gezeigt, daß der intrinsische Anteil etwa 20÷30 % bei den einzelnen Elementen ausmacht, wobei allerdings noch eine Matrixabhängigkeit auftritt. Da hierüber noch zuwenige systematische Untersuchungen vorliegen, wird derzeit in der Praxis angenommen, daß der intrinsische Anteil bei allen Elementen etwa der selbe ist [67] , so daß bei der Quotientenbildung

I_1/I_2 (Formel (6)) dieser Anteil herausfällt.

6.5 Meßergebnisse

Wie aus den vorangegangenen Kapiteln hervorgeht, ist die quantitative Analyse derzeit noch mit einiger Unsicherheit behaftet. Die genaueste Methode ist daher die Intensitätsmessung vieler Elemente und Verbindungen mit der jeweiligen Apparatur. Dadurch läßt sich abschätzen, wie sicher Analysen nach Formel (5) mit vorliegenden Tabellenwerten für σ und λ durchgeführt werden können. Da über das Spektrometer EA 10 bisher noch keine ausreichende Datensammlung vorliegt, wurden an einigen Elementen (C, Al, Si, Ag, Au) und Oxiden (Al_2O_3, SiO_2) Intensitätsmessungen durchgeführt. Die Proben der reinen Elemente wurden bis auf Aluminium, welches elektrolytisch poliert wurde, mechanisch poliert. Die Kontamination wurde durch Argonionenbeschuß soweit verringert, bis die C 1s-Linie nicht mehr nachweisbar war. Die SiO_2-Probe wurde durch thermische Oxidation bei 900°C, die Al_2O_3-Probe durch anodische Oxidation hergestellt. Die Oxiddicke wurde so gewählt, daß das darunterliegende Metall nicht mehr im Spektrum nachgewiesen werden konnte. Die Ergebnisse sind in Tabelle III zusammengefaßt. In Spalte 4 ist $n/L=\rho/A$ eingetragen (n=Atome/cm^3; L=Loschmidtsche Konstante; ρ=Dichte in gr/cm^3; A=relative Atom- bzw. Molekülmasse), Spalte 5 enthält die relativen Wirkungsquerschnitte nach Scofield, Spalte 6 den Faktor $Re=1+\beta/16$ nach Formel (8) und Spalte 7 die mittleren freien Weglängen. Die Zahlen in Spalte 8 sind proportional dem Produkt $n\cdot\rho\cdot\lambda\cdot T$, wobei $T \sim E_{kin}$ vorausgesetzt wurde. Dieses Produkt ist nach Gleichung (5) proportional der Intensität. Diese theore-

tisch zu erwartende relative Intensität wird im folgenden I^* genannt. In Spalte 9 ist außerdem noch der Reilman-Faktor Re nach Gleichung (8) berücksichtigt: $I^*_{Re} = Re \cdot I^*$. In Spalte 10 und 11 sind die experimentellen Intensitäten in willkürlichen Einheiten dargestellt. Die Messungen wurden alle mit der Spektrometereinstellung B=10 und im "biased-mode" durchgeführt. Die Intensitäten entsprechen den Flächen der Linien, wobei der nichtlineare Untergrund nach Shirley bei der Flächenbestimmung berücksichtigt wurde (vergleiche Kapitel 6.4). Um die Flächen der Linien zu erhalten, wurden die experimentellen Kurven nach dem in Kapitel 7 über Linienform beschriebenen Verfahren theoretisch angepaßt und die so erhaltenen theoretischen Kurven nach Newton integriert. Die Flächenbestimmung nach der Simpson-Regel liefert gleiche Flächenverhältnisse. Der Integrationsbereich betrug $\pm \Delta E$ (FWHM) (Spalte 10) bzw. $\pm 2 \cdot \Delta E$ (FWHM) (Spalte 11), wobei die jeweiligen experimentellen Halbwertsbreiten in der letzten Spalte aufgeführt sind. Bei der Flächenberechnung ist die Wahl der Integrationsgrenzen etwas willkürlich. Man kann entweder für alle Linien einen festen Energiebereich ΔE oder ein bestimmtes Vielfaches der Halbwertsbreite wählen. Nach einem Vorschlag von Powell und Larson [67] wurde hier das zweite Verfahren gewählt. Es wurde mit zwei verschiedenen Integrationsbereichen ($\pm$FWHM und $\pm 2 \cdot$FWHM) gerechnet, um zu sehen, inwieweit diese beiden Bereiche unterschiedliche Ergebnisse liefern. Für Kohlenstoff sind zwei Meßwerte angegeben: der erste bezieht sich auf massive Spektralkohle, der zweite auf daraus hergestellten Aufdampfschichten. Die C 1s-Linien der beiden Proben unterscheiden sich in ihrer Asymmetrie, treten jedoch bei der selben Energie im Spektrum auf. Bei der Berechnung der Sauerstofflinie zeigte es sich, daß sich diese Linie

sowohl bei SiO_2 als auch bei Al_2O_3 als reine Gauß-Kurven und nicht durch Lorentz-Kurven darstellen lassen.

Die Spalten 12, 13 und 14 ergeben sich als Verhältnis der experimentellen (I_1 und I_2) und theoretischen (I^* und I^*_{Re}) Intensitäten. In jeder dieser Spalten müßten jeweils gleiche Zahlenwerte auftreten, d.h. ihre Abweichungen sind ein Maß für die Genauigkeit der quantitativen Analyse mit den derzeit zur Verfügung stehenden Parametern σ, λ und T. Die Standardabweichung vom jeweiligen Mittelwert aller drei Spalten beträgt 15 %, wobei die Berücksichtigung des Reilman-Faktors (Spalte 13) keine signifikante Verbesserung gegenüber Spalte 12 liefert. Auch die Verbreiterung des Integrationsbereiches von der einfachen zur doppelten Halbwertsbreite (Spalte 14) ergibt keine Änderung der Genauigkeit. Während im Mittel die Genauigkeit 15 % beträgt, liegen die maximalen Abweichungen vom Mittelwert bei 30 % (z.B. bei Aluminium). Diese Werte entsprechen den neueren Zusammenstellungen über relative Intensitäten [16;17].

Vergleicht man Ergebnisse der einzelnen Elemente mit diesen Arbeiten, so ergeben sich weitere Übereinstimmungen. Wie in unserem Falle werden bei Aluminium immer höhere Intensitäten gemessen als theoretisch zu erwarten wäre, was vermutlich an den Werten für den Wirkungsquerschnitt nach Scofield liegt. Für das Intensitätsverhältnis 2s/2p bei Aluminium ergibt sich 1,18 (nach I_1) bzw. 1,24 (nach I_2), während der theoretische Wert 1,09 und 1,15 (ohne und mit Reilman-Faktor) ist. Evans [17] und Wagner [16] leiten aus ihren Messungen einen empirischen Wert von 1,12 ab. Bei Silizium ergeben sich experimentelle Werte von 0,90 bzw. 0,94 im Vergleich zu den theoretischen Werten 0,91 bzw. 0,95. Die empirischen Werte von Evans und Wagner liegen bei 0,86.

Target	Linie	E_{kin} (eV)	n/L	σ	Re	λ (nm)	I^*	I^*_{Re}	I_1	I_2	I_1/I^*	I_1/I^*_{Re}	I_2/I^*	FWHM (eV)
C	1s	970	0,1500	1,000	1,125	2,50	36,37	40,91	35,0	40,0	0,96	0,85	1,10	1,90
									42,4	50,3	1,16	1,03	1,38	2,00
Al	2s	1136	0,1000	0,681	1,125	2,20	16,93	19,05	26,1	32,2	1,54	1,37	1,90	1,73
	2p	1181	0,1000	0,574	1,060	2,30	15,58	16,61	22,2	26,0	1,42	1,34	1,67	1,33
Si	2s	1105	0,0830	0,855	1,125	2,25	17,64	19,84	23,7	27,8	1,34	1,20	1,40	1,90
	2p	1155	0,0830	0,865	1,070	2,35	19,49	20,85	26,3	29,6	1,35	1,26	1,42	1,56
Ag	$3p_{1/2}$	662	0,0973	3,250	1,100	1,19	24,91	27,40	26,8	32,4	1,08	0,98	1,30	3,30
	$3p_{3/2}$	683	0,0973	6,640	1,100	1,22	53,83	59,22	55,0	66,2	1,02	0,93	1,23	3,30
	$3d_{3/2}$	881	0,0973	7,360	1,075	1,46	92,11	99,02	117,4	133,4	1,27	1,18	1,45	1,13
	$3d_{5/2}$	887	0,0973	10,680	1,075	1,46	134,57	144,67	170,2	193,2	1,26	1,18	1,44	1,13
Au	$4d_{3/2}$	902	0,0976	6,420	1,070	1,41	79,69	85,27	80,4	95,2	1,01	0,94	1,19	4,80
	$4d_{5/2}$	919	0,0976	9,500	1,070	1,43	121,86	130,39	133,6	158,8	1,10	1,02	1,30	4,80
	$4f_{5/2}$	1167	0,0976	7,680	1,060	1,69	147,83	156,70	158,8	174,0	1,07	1,01	1,17	1,30
	$4f_{7/2}$	1170	0,0976	9,790	1,060	1,69	189,09	200,44	202,8	222,8	1,07	1,01	1,18	1,30

Target	Linie	E_{kin} (eV)	n/L	σ	Re	λ (nm)	I^*	I^*_{Re}	I_1	I_2	I_1/I^*	I_1/I^*_{Re}	I_2/I^*	FWHM (eV)
Al_2O_3	Al 2s	1133	0,0590	0,681	1,125	2,10	9,53	10,72	24,1	27,4	2,53	2,25	2,87	2,50
	Al 2p	1178	0,0590	0,574	1,060	2,20	8,79	9,32	21,4	23,5	2,43	2,30	2,67	2,00
	O 1s	720	0,0880	2,850	1,125	1,50	27,09	30,48	64,5	67,6	2,38	2,12	2,49	2,33
SiO_2	Si 2s	1102	0,0380	0,855	1,125	3,00	10,71	12,05	23,2	26,8	2,16	1,92	2,50	3,10
	Si 2p	1152	0,0380	0,865	1,070	3,10	11,71	12,53	24,7	28,0	2,11	1,97	2,39	2,24
	O 1s	720	0,0750	2,850	1,125	2,20	34,08	38,34	61,7	65,7	1,81	1,61	1,93	1,90

Tabelle III

		$3d_{5/2}$	$3d_{3/2}$	$3p_{3/2}$	$3p_{1/2}$
Ag	I_1	100	69	32	16
	I_2	100	69	34	17
	I^*	100	68	40	18
	I^*_{Re}	100	68	41	19
		$4f_{7/2}$	$4f_{5/2}$	$4d_{5/2}$	$4d_{3/2}$
Au	I_1	100	78	66	40
	I_2	100	78	71	43
	I^*	100	78	64	42
	I^*_{Re}	100	78	65	42

Tabelle IV

Wie aus Tabelle IV hervorgeht, ergeben sich auch bei Gold und Silber experimentelle Intensitätsverhältnisse, die mit den erwarteten theoretischen Werten gut übereinstimmen. Die stärkste Abweichung mit etwa 20 % tritt bei der Ag $3p_{3/2}$-Linie auf.

Bei den Zahlenwerten für die Oxide Al_2O_3 und SiO_2 fällt auf, daß die gemessenen Intensitäten (sowohl I_1 als auch I_2) im Vergleich zu den Elementen Al und Si etwa einen Faktor 1,6 größer sind. Dies bedeutet, daß elementare Standards, wie sie bei vielen anderen analytischen Verfahren gebräuchlich sind, bei der Photoelektronenspektroskopie nur mit Vorsicht verwendet werden können. Da die Wirkungsquerschnitte als matrixunabhängig angenommen werden und die Werte für die mittlere freie Weglänge für Oxide mit derselben Genauigkeit bekannt sind wie für die Elemente, kommt als Ursache für die starke Abweichung nur die Bestimmung der Intensität aus den gemessenen Spektren in Frage.

Da die Photoelektronenlinien der Oxide selber kein abweichendes Verhalten zeigen, liegt das Problem in der Bestimmung des Untergrundes begründet. Offensichtlich ist der intrinsische Anteil bei den metallischen Proben höher als bei den Oxiden. In einer Arbeit von Carley und Roberts [68] ergibt sich der Anteil des intrinsischen Untergrundes bei metallischem Aluminium etwa gleich der Intensität der Photoelektronenlinie, was einem Faktor 2 gegenüber unserem Wert von 1,6 entspricht. Eine Abschätzung des intrinsischen Anteils allein der Plasmaverluste bei Aluminium, die am Ende von Kapitel 9.1.1 durchgeführt wird, ergibt für deren Intensität das 0,4-fache der Intensität der Photoelektronenlinie, so daß der von uns gefundene Faktor von 1,6 sich dadurch erklären ließe.

Ein weiterer Hinweis findet sich bei Chang und Boulin [38], die bei Messungen mittels der Auger-Elektronenspektroskopie feststellten, daß die Intensität der metallischen Aluminium- und Siliziumlinien nur etwa 2/3 des theoretischen Wertes betrug, was einem Faktor 1,5 entspricht.

	I_1	I_2	I^*	Evans [17]	Wagner [16]	Madey [69]
Si 2s	2,66	2,45	3,18	3,00	2,69	-
Si 2p	2,50	2,35	2,91	2,40	2,16	2,44-3,40

Tabelle V
Intensitätsverhältnisse I_O/I_{Si} bei SiO_2

In Tabelle V sind die Intensitätsverhältnisse I_O/I_{Si} der O 1s- und Si-Linien für SiO_2 eingetragen. Dabei sind I_1 und I_2

wieder die experimentellen Werte, I^* die theoretischen Werte aus Spalte 8 der Tabelle III. Zum Vergleich sind empirische Werte nach Evans und Wagner in Tabelle V aufgeführt. In der letzten Spalte sind die Ergebnisse eines Rundversuches in 5 verschiedenen Labors an unterschiedlichen Spektrometern aufgeführt, die die große Streuung experimentell ermittelter Intensitäten zeigen.

Aus Tabelle V folgt, daß die theoretischen Werte I^* und I^*_{Re} von den experimentellen Werten bis zu 30 % abweichen. Evans und Wagner führen dies auf die Ungenauigkeit der Werte von Scofield für die Wirkungsquerschnitte zurück und haben aus einer Vielzahl von Messungen empirische σ-Werte ermittelt. Wenn man diese Werte zugrunde legt, ergibt sich eine etwas bessere Übereinstimmung.

		I_1	I_2	I^*	Evans [17]	Wagner [16]
Al	2s	2,68	2,47	3,00	2,59	2,29
Al	2p	3,01	2,94	3,24	2,61	2,33

Tabelle VI
Intensitätsverhältnisse I_O/I_{Al} bei Aluminiumoxid.

Tabelle VI zeigt die entsprechende Zusammenstellung für Al_2O_3. Auch hier treten wieder Abweichungen unserer Meßwerte I_1 und I_2 von den theoretischen Werten sowie denen anderer Autoren bis zu 20 % auf.

Außerdem lassen sich noch die beiden Intensitäten der Sauerstofflinie von SiO_2 und Al_2O_3 vergleichen. Geht man davon aus daß Siliziumoxid der stöchiometrischen Formel SiO_2 entspricht,

ergibt sich für das Aluminiumoxid ein Überschuß an Sauerstoff gegenüber der Formel Al_2O_3. Dies ist zu erwarten, da anodisch oxidierte Oxide meist einen Anteil von Hydroxiden enthalten, was formelmäßig durch $Al_2O_3 \cdot n \cdot H_2O$ gekennzeichnet wird. Dies wird durch SIMS-Untersuchungen, über die in Kapitel 9.3 berichtet wird, bestätigt.

Zusammenfassend ergibt sich, daß die Anwendung der Formel (5) unter Verwendung von σ-Werten nach Scofield und den Literaturwerten für λ eine quantitative Analyse erlaubt, jedoch ergeben die geschilderten Unsicherheiten nur in günstigen Fällen Genauigkeiten von 10÷20 %. Die empirischen Tabellenwerte von Evans [17] und Wagner [16] für σ ergeben nur in Einzelfällen genauere Resultate als die Werte nach Scofield. Die genaueste Methode liegt in der Verwendung von Standards, d.h. Proben mit bekannter Oberflächenzusammensetzung, deren intrinsische Anteile nicht zu verschieden sein sollten.

7. Die Linienform der Photoelektronenlinien

Zur numerischen Bestimmung der Intensitäten nach Gleichung (5) muß bei der Photoelektronenspektroskopie die Fläche unter den einzelnen Linien bestimmt werden. Dies führt zu Schwierigkeiten, wenn Linien nicht mehr vom Spektrometer getrennt werden können, wie es z.B. bei Aluminiumoxid (Abb. 10) der Fall ist. Hier muß die gemessene Kurve zunächst durch ein geeignetes Verfahren entfaltet werden.

7.1 Experimentelle Form der Photoelektronenlinien

Die Meßkurve stellt eine Faltung der Spektrometerfunktion mit der Energieverteilung der Photoelektronen dar. Die Spektrometerfunktion ist definiert als Meßkurve für eine Energieverteilung der Elektronen, welche sich durch die δ-Funktion beschreiben läßt. Die Energieverteilung der Photoelektronen selbst ist wiederum eine Faltung der Linie der auslösenden Mg K_α-Strahlung mit der natürlichen Linienform der Photoelektronen. Diese Linienform wurde von Doniach und Šunjić [70] für Metalle theoretisch bestimmt:

$$I \sim \frac{\Gamma(1-\alpha)}{\pi} \cdot \frac{\cos[\alpha\cdot\pi/2 - (1-\alpha)\cdot\mathrm{arctg}(\varepsilon/\gamma_{DS})]}{(\gamma_{DS}^2 + \varepsilon^2)^{(1-\alpha)/2}} \qquad (15)$$

Γ ist die Gamma-Funktion, α ist ein Asymmetrieparameter, der Werte zwischen 0 und 0,5 annehmen kann [71]. Für α=0 geht Gleichung (15) in eine symmetrische Lorentz-Linie über mit der Halb-

wertsbreite $\Delta E=2\cdot\gamma_{DS}$. Die Ursache dieser Asymmetrie sind Elektronen-Loch-Paare, die sich bei der Abschirmung der Elektronenlücke bilden. Die Energie, die zur Bildung dieser Elektronen-Loch-Paare notwendig ist, wird dem Photoelektron entzogen.

Die auslösende Röntgenstrahlung setzt sich aus dem intensitätsstarken Dublett der $K_{\alpha 1,2}$-Linie und weiteren wesentlich schwächeren Linien bei höheren Energien zusammen. Wie bereits in Kapitel 5 erwähnt und in Abb. 7 dargestellt wurde, sind diese Linien für das Auftreten von Satelliten in den Photoelektronenspektren verantwortlich und müssen daher bei einer numerischen Berechnung der Spektren berücksichtigt werden. Die Anzahl dieser weiteren Linien beträgt ca. 14 [72]. Bei einer Leistung der Röntgenröhre von 240÷260 Watt, wie sie in der vorliegenden Arbeit betrieben wurde, zeigte es sich jedoch, daß nur die beiden intensitätsreichsten Linien, die $K_{\alpha 3}$- und $K_{\alpha 4}$-Linie, einen merklichen Beitrag zum Gesamtspektrum liefern und daher berücksichtigt werden müssen, so daß sich das Spektrum der auslösenden Röntgenstrahlung als Summe von vier Lorentz-Kurven darstellen läßt:

$$I(h\nu) \sim \sum_{i=1}^{4} I_i \cdot \frac{\gamma_{h\nu_i}}{\pi} \cdot \frac{1}{\gamma_{h\nu_i}^2 + (\varepsilon + E_i)^2} \qquad (16)$$

Dabei sind $\Delta E_i=2\cdot\gamma_{h\nu_i}$ die Halbwertsbreiten der einzelnen Linien, E_i ihre Abstände und I_i ihre relativen Intensitäten zur $K_{\alpha 1}$-Linie. Die folgende Tabelle gibt die Werte für die oben genannten Größen wieder, wie sie für die Berechnungen verwendet wurden. Dabei beziehen sich die Werte für I_i auf die integrierten Intensitäten relativ zur Intensität der $K_{\alpha 1}$-Linie.

	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	$K_{\alpha 3}$	$K_{\alpha 4}$	
$E_i(h\nu)'$	0,00	-0,28	8,40	10,20	eV
$E_i(h\nu)''$	0,00	-0,33	8,40	10,15	eV
$E_i(h\nu)'''$	0,00	-0,28	8,40	10,10	eV
$\Delta E_i(FWHM)'$	0,38	0,38	0,43	0,69	eV
$\Delta E_i(FWHM)''$	0,41	0,41	0,70	0,75	eV
$\Delta E_i(FWHM)'''$	0,38	0,38	0,60	0,70	eV
$I_i/I_{\alpha 1}''$	100	50	12,80	6,90	
$I_i/I_{\alpha 1}'''$	100	50	13,80	8,80	

' aus [71] und [72] ; '' aus [73]

''' eigene Werte (für die $K_{\alpha 1}$- und $K_{\alpha 2}$-Strahlung wurden die Werte aus [4] übernommen).

Tabelle VII

Als Spektrometerfunktion wird üblicherweise eine Gauß-Funktion angenommen:

$$F_{Sp}(\varepsilon) = \frac{1}{\gamma_{Sp}} \cdot \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot e^{-\ln 2 \cdot (\varepsilon/\gamma_{Sp})^2} \qquad (17)$$

wobei $\Delta E_{Sp} = 2 \cdot \gamma_{Sp}$ die Halbwertsbreite der Spektrometerfunktion ist. Inwieweit diese Annahme für unser Spektrometer zulässig ist, soll in Kapitel 7.3 nachgeprüft werden. Im folgenden wird kurz auf die Durchführung der Faltung der obigen Gleichungen eingegangen.

Die bei der Faltung der Gleichungen (15÷17) auftretende Schwierigkeit besteht darin, daß sich eine Gauß-Funktion weder mit einer Lorentz- noch mit der von Doniach und Šunjić hergeleiteten Linienform auf analytischem Wege falten läßt, während

die Faltung der beiden letztgenannten Linienformen analytisch einfach durchgeführt werden kann. Aus diesem Grunde wurden zur numerischen Durchführung der Faltung zwei Wege eingeschlagen und miteinander verglichen.

1.) Durchführung der Faltung von Gleichung (15) und (16) auf analytischem Wege, wobei zunächst die einzelnen Summanden aus Gleichung (16) mit Gleichung (15) gefaltet und anschließend die Summation durchgeführt wird. Daraufhin wird die so erhaltene Funktion mit Hilfe der schnellen Fourierfaltung [74] mit einer Gauß-Kurve abermals gefaltet.

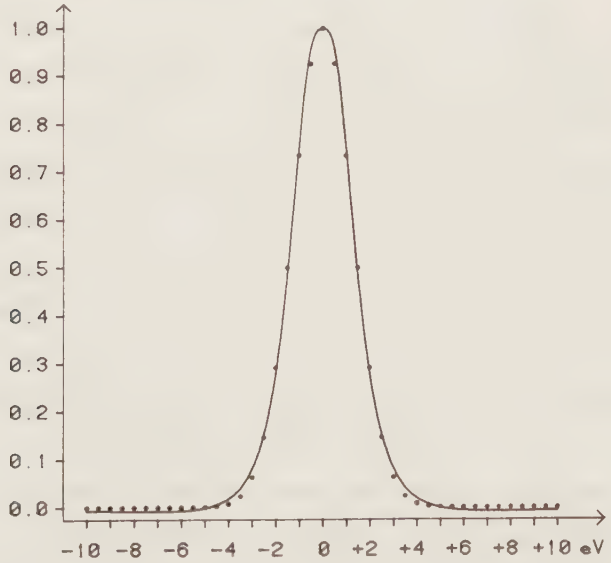


Abb.18 : Vergleich einer Gauß-Kurve nach Gleichung (17) (Punkte) mit einer nach einer Näherung von Steiner und Hüfner [75] berechneten Kurve (durchgez. Linie).

2.) Durchführung der Faltung aller drei Gleichungen (15÷17) in analytisch geschlossener Form. Dazu wurde eine Näherung der Gauß-Funktion durch Lorentz-Funktionen von Steiner und Hüfner

[75] übernommen. Abb.18 zeigt eine Gauß-Verteilung mit $\Delta E=3$ eV (punktiert) und ihre Näherung durch Lorentz-Kurven (durchgezogene Linie) auf gleiche Höhe normiert. Man sieht, daß die Näherungslösung zu beiden Seiten der Kurve vom richtigen Verlauf der Gauß-Kurve abweicht und daß sie sich insbesondere von der negativen Seite der Ordinate dem Wert Null asymtotisch nähert. In Höhe der Halbwertsbreite gibt die Näherung den Verlauf der Gauß-Kurve sehr gut wieder. Zunächst wurden wieder die einzelnen Summanden aus Gleichung (16) mit Gleichung (15) und mit der Näherungslösung gefaltet und danach zum Gesamtspektrum aufaddiert.

Um den Einfluß des Näherungsverfahrens auf Mehrfachfaltungen hin zu überprüfen, wurden die Gleichungen (15÷17) auf beiden Wegen gefaltet und die resultierende Linienbreite der Faltung in Abhängigkeit der Linienbreite der Gauß-Kurve bestimmt. Dabei wurden für die Röntgenlinien die in der obigen Tabelle enthaltenen Werte in Gleichung (16) eingesetzt und für Gleichung (15) die Werte $\Delta E=0$; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 und 2,5 eV und $\alpha=0$ angenommen. Die Werte für ΔE wurden so gewählt, da die natürliche Linienbreite der Photoelektronen in diesem Bereich liegt. Abb.19 gibt die Ergebnisse wieder. Aufgetragen ist die nach beiden Verfahren ermittelte resultierende Linienbreite über die Halbwertsbreite der Gauß-Kurve, wobei die durchgezogene Linie die Ergebnisse nach Weg 1, die Punkte die Ergebnisse nach Weg 2 wiedergeben. Abb.19 zeigt, daß für eine Linienbreite der Gauß-Kurve kleiner 1 eV die Abweichung mit steigender Linienbreite der Elektronen zunimmt. Insbesondere nimmt die resultierende Linienbreite, die mittels der Näherung bestimmt wurde, für sehr schmale Gauß-Kurven kleinere Werte an, als die Kurve vor der Faltung mit der Gauß-Kurve besaß.

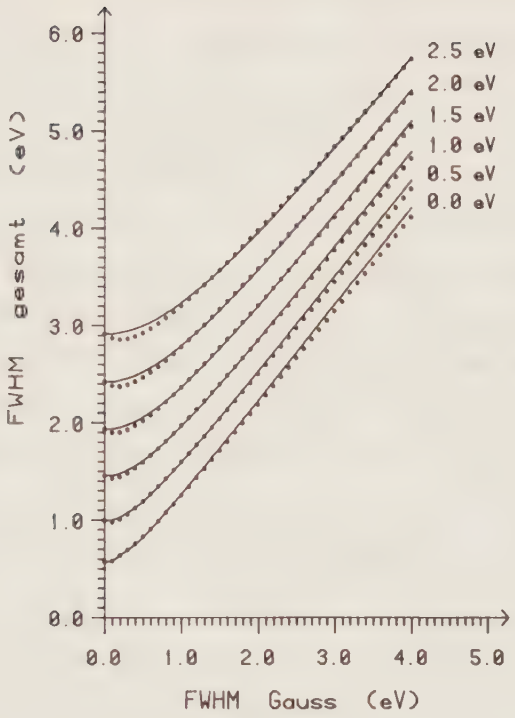


Abb.19 : Resultierende Gesamtlinienbreite bei der Faltung einer Gauß-Funktion mit einer Lorentz-Funktion unterschiedlicher Halbwertsbreite. Die durchgezogenen Kurven geben die Ergebnisse mittels der schnellen Fourierfaltung, die Punkte die mittels der Näherungsmethode wieder. Bei der Berechnung wurde die auslösende Mg $K_{\alpha 1,2}$-Strahlung berücksichtigt (ΔE_{FWHM}=0,58 eV).

Die Abweichungen im hier interessierenden Bereich sind kleiner 3,5 %. Genau umgekehrt verhält es sich für eine Linienbreite der Gauß-Kurve größer 1 eV, die Abweichungen werden immer kleiner. Im Bereich um 1 eV ist die Abweichung kleiner 5 %.

Für monochromatische Elektronen ($\Delta E=0$ eV) und steigende Auflösung muß die Kurve gegen den Wert 0,58 eV streben, was der Linienbreite (FWHM) des Mg $K_{\alpha 1,2}$-Dublets entspricht [4].

Auf Grund der guten Übereinstimmung der Ergebnisse von Abb.18 und Abb.19 wurde für alle weiteren Berechnungen der zweite Weg eingeschlagen, da sein zeitlicher Aufwand auf der PDP 11 erheblich kleiner ist als der nach Weg 1.

Als letztes muß noch zur Berechnung eines Gesamtspektrums der Untergrund an inelastisch gestreuten Elektronen ermittelt werden. Die Berechnung des Untergrundes beruht auf der Annahme [66], daß er sich bestimmen läßt durch die Beziehung:

$$U(E_o) \sim \int_{E_o}^{\infty} N(E) \cdot dE \qquad (18)$$

d.h. der Untergrund bei der Energie E_o ist proportional der Zahl der Elektronen, deren Energie größer als E_o ist. Bei der Berechnung von Spektren innerhalb eines bestimmten Energieintervalls muß als letzter Schritt noch ein konstanter Untergrund neben dem oben beschriebenen variablen Untergrund zum Gesamtspektrum addiert werden, der von Elektronen mit einer kinetischen Energie oberhalb der Intervallsgrenze herrührt.

7.2 Die Auflösung des Halbkugelspektrometers

Zur Durchführung der oben beschriebenen Faltungen ist es erforderlich, die Halbwertsbreite der Spektrometerfunktion in Gleichung (17) zu kennen. Wie in Kapitel 4.2 a) ausgeführt wurde, steigt die Auflösung des Spektrometers mit wachsender Verringerung der kinetischen Energie der Elektronen. Da jedoch der Quoti-

ent $E_T/\Delta E$ in Gleichung (4) (Kapitel 4.2 a) eine Gerätekonstante darstellt, muß sich mit Änderung der Transmissionsenergie E_T auch die Halbwertsbreite der Spektrometerfunktion ändern. Dies bedeutet, daß für unterschiedliche Betriebparameter des Spektrometers die Spektrometerfunktion unterschiedliche Halbwertsbreiten besitzt. Dies ist besonders der Fall, wenn das Spektrometer mit konstanter Verzögerung betrieben wird, da bei dieser Betriebsart Photoelektronen unterschiedlicher kinetischer Energie E_{kin} immer verschiedene Transmissionsenergien E_T im Spektrometer besitzen. So nimmt in Abb.7 a die Halbwertsbreite der Spektrometerfunktion von 0 bis 1500 eV kontinuierlich zu. Im Falle konstanter Transmissionsenergie (Abb. 7 b) ist die Halbwertsbreite der Spektrometerfunktion über dem gesamten Energiebereich konstant.

7.2.1 Experimentelle Bestimmung der Auflösung des Halbkugelspektrometers

Zur experimentellen Bestimmung der Auflösung des in dieser Arbeit verwendeten Halbkugelspektrometers wurde eine Aluminiumprobe mit Elektronen beschossen. Die kinetische Energie E_{kin} der Elektronen betrug 500, 750, 1000, 1200, 1350 und 1500 eV. Registriert wurden die Spektren der elastisch reflektierten Elektronen für B=3, 10 und 30 im Falle konstanter Verzögerung und E_T=10, 20, 50, 100, 150, 200 eV im Falle konstanter Transmissionsenergie. Aus den aufgenommenen Spektren wurde die Halbwertsbreite (FWHM) der elastisch reflektierten Elektronen ermittelt.

In Abb.20 sind die gemessenen Halbwertsbreiten (Punkte) in

Abhängigkeit der Energie E_T aufgetragen, mit der die Elektronen das Spektrometer passieren. So bedeutet in Abb.20 z.B. eine Transmissionsenergie von 500 eV, daß die Energie der Primärelektronen 1500 eV betrug und das Spektrum der elastisch reflektierten Elektronen mit einem Verzögerungsfaktor B=3 registriert wurde.

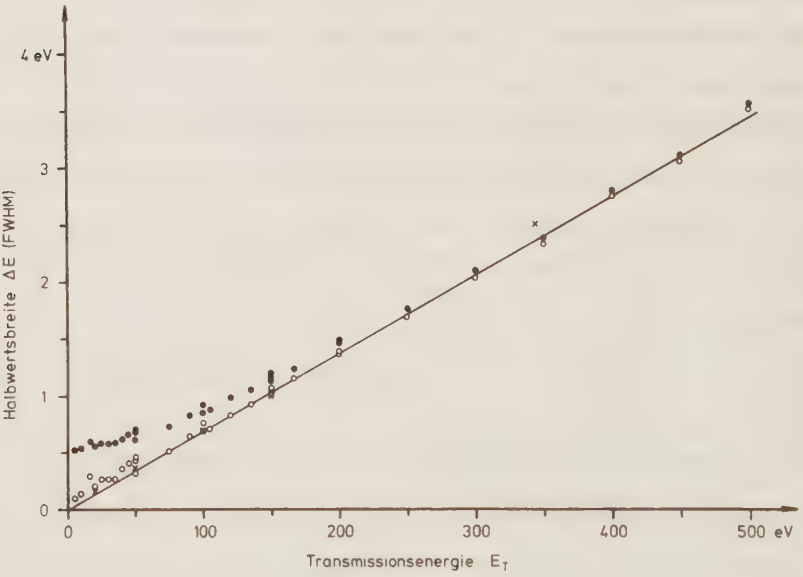


Abb.20 : Gemessene Halbwertsbreiten elastisch reflektierter Elektronen (Punkte) in Abhängigkeit der Transmissionsenergie des Spektrometers. Die Kreise geben den Anteil der Spektrometerfunktion an der Gesamtlinienbreite an. Die Kreuze stellen Werte dar, die durch Fits von Photoelektronenspektren bekannter Linienbreite gewonnen wurden.

Man sieht in Abb.20, daß die gemessenen Halbwertsbreiten für kleine Transmissionsenergien einem Wert von ca. 0,53 eV zustreben. Dieser Grenzwert entspricht der Halbwertsbreite der Energieververteilung der Elektronen, da der Einfluß der Spektrometerfunk-

tion vernachlässigbar klein wird. Unter der Annahme, daß sich sowohl die Energieverteiling der Elektronen, als auch die Spektrometerfunktion durch eine Gauß-Kurve darstellen lassen, wurde der Anteil der Spektrometerfunktion an der gemessenen Halbwertsbreite bestimmt und in Abb.20 aufgetragen (Kreise). Ist ΔE die gemessene Halbwertsbreite, so ergibt sich bei der Faltung zweier Gauß-Kurven in diesem Fall die Halbwertsbreite der Spektrometerfunktion zu $\Delta E_{Sp}^2 = (\Delta E^2 - 0{,}53^2)\ eV^2$.

Wenn der Quotient $E_T/\Delta E$ über dem gesamten Energiebereich eine Gerätekonstante des Spektrometers ist, müssen die berechneten Halbwertsbreiten der Spektrometerfunktion auf einer Ursprungsgeraden liegen, was für das in dieser Arbeit verwendete Spektrometer gut erfüllt ist. Die Steigung der Geraden in Abb.20 gibt direkt die Auflösung unseres Spektrometers an und beträgt 147. Für alle weiteren Berechnungen wurde von diesem Wert für die Auflösung ausgegangen, wenn für unterschiedliche Transmissionsenergien die Halbwertsbreite der Spektrometerfunktion bestimmt werden mußte.

Eine weitere Möglichkeit, die Auflösung des Spektrometers zu bestimmen, besteht darin, Photoelektronenlinien zu messen, deren natürliche Linienbreite und Asymmetrieparameter bekannt sind. Bei der Berechnug dieser Linien nach dem unter 7.1 dargestellten Verfahren ist dann die Halbwertsbreite der Spektrometerfunktion der einzige freie Parameter bei der Anpassung der berechneten Linie an die gemessene Photoelektronenlinie. Die in Abb.20 eingezeichneten Kreuze geben die Ergebnisse für die Halbwertsbreite der Spektrometerfunktion von Berechnungen der Silber $3d_{5/2}$-Linie und Aluminium 2s-Linie wieder. Auch sie liegen im Rahmen der Meßgenauigkeit auf der in Abb.20 eingezeichneten Geraden.

7.3 Die Linienform der Spektrometerfunktion

Polaschegg [76] leitete eine Spektrometerfunktion für das Halbkugelspektrometer her, die sich nicht in geschlossener Form darstellen läßt, sondern durch stückweise Integration über den interessierenden Energiebereich bestimmt werden muß. Diese Funktion besitzt Dreieckscharakter. Auch wurde gezeigt, daß diese symmetrische Kurve unter ungünstigen Betriebsparametern des Spektrometers zu einer unsymmetrischen Kurve verzerrt wird. Hier soll getestet werden, ob eine unsymmetrische Spektrometerfunktion bei der hier beschriebenen Anlage vorliegt und ob die Darstellung der Spektrometerfunktion durch eine Gauß-Kurve eine hinreichende Näherung ist. Dazu wurde für B=const. und E_T=const, jeweils für den "ground-" und "biased-mode" die 2s-Linie des Aluminiumoxids vermessen. Diese Linie wurde gewählt, da für Isolatoren der Asymmetrieparameter $\alpha=0$ ist [67] und sich damit diese Kurve als reine Faltung von Lorentz-Kurven mit einer Gauß-Kurve darstellen lassen muß, wenn die Spektrometerfunktion durch eine Gauß-Kurve gegeben ist. Wenn also eine Unsymmetrie in der gemessenen Kurve vorliegt, darf sie allein auf der Unsymmetrie der Dublettlinie der Röntgenstrahlung beruhen.

Abb.21 stellt einen Vergleich einer experimentell gemessenen Al_2O_3 2s-Linie (Punkte) mit einer nach Weg 2 berechneten Linie dar (durchgezogene Linie). Die gestrichelte Linie in Abb.21 ist der nach Gleichung (18) ermittelte Untergrund. Das Spektrum wurde im "ground-mode" bei einem Verzögerungsfaktor B=3 aufgenommen. Für diese Betriebsparameter des Spektrometers beträgt die Halbwertsbreite der Spektrometerfunktion für Elektronen der Energie E_{kin}=1133 eV nach dem vorangegangenen Kapitel 2,56 eV.

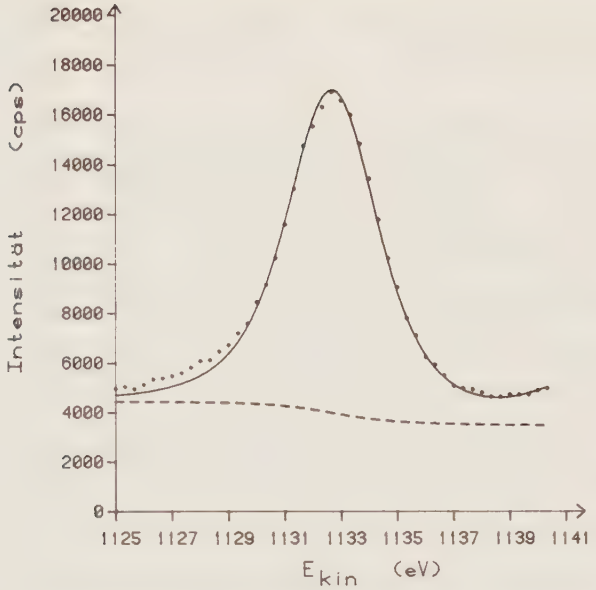


Abb.21 : Spektrum der 2s-Linie des Aluminiumoxids. Die durchgezogene Linie stellt die Faltung der Gleichungen (15-17) dar, die Punkte die gemessene Kurve, die gestrichelte Linie den nach Gleichung (18) berechneten Untergrund.

Die beste Anpassung (Abb.21) der berechneten Linie an die Meßpunkte wurde für eine Halbwertsbreite der Spektrometerfunktion von 2,5 eV und einer Halbwertsbreite der Aluminium 2s-Linie von 1,8 eV erreicht. In Abb.21 stimmt die theoretisch berechnete Kurve sehr gut mit den experimentellen Werten überein. Die Abweichungen bei niedriegeren Energien in Abb.21 lassen sich durch die Nichtberücksichtigung von diskreten Energieverlusten erklären.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Näherung der Spektrometerfunktion durch eine Gauß-Kurve sowohl im "ground-" als auch im "biased-mode" für unser Spektrometer zu befriedigenden Ergebnissen führt.

7.4 Die Spektren der 2s- und 2p-Linien des Aluminiums

In den vorangegangenen beiden Kapiteln wurde gezeigt, daß sich mit Hilfe der entwickelten Methode Photoelektronenlinien in einem begrenzten Energieintervall (bis zu ±10 eV zu beiden Seiten des Peakmaximums) theoretisch gut darstellen lassen. Im folgenden wird am Beispiel der 2s- und den 2p-Linien des reinen Aluminiums getestet, inwieweit sich auch Photoelektronenlinien berechnen lassen, deren Asymmetrieparameter $\alpha=0$ ist. Desweiteren sollen sich die Kurven über einen größeren Energiebereich erstrecken, so daß ein Teil der im Übersichtsspektrum auftretenden Plasmonenverluste und die Satellitenstruktur bei der Berechnung berücksichtigt werden muß. Die Nichtberücksichtigung solcher Linien würde bei der Berechnung des Untergrundes falsche Ergebnisse liefern und somit zu falschen Intensitäten der Photoelektronen führen. Die Aluminiumlinien wurden gewählt, da für Aluminium in der Literatur für alle in den Gleichungen (15) bis (17) vorkommenden Parametern Werte mit genügender Genauigkeit vorliegen [71;75].

Bei der Berechnung von Photoelektronenspektren reiner Metalle muß die Plasmonenanregung im Festkörper sowie an der Festkörperoberfläche (siehe Abb.7 und Abb.10) berücksichtigt werden. Diese Linien der Plasmonenanregung folgen der Photoelektronenlinie im Spektrum in diskreten Abständen und niedrigeren kinetischen Energien. Für die Anregung der Plasmonen wurde als Näherung eine Lorentz-Verteilung angenommen, so daß die im Spektrum gezeigten Plasmonenlinien zusätzlich zu den in Kapitel 7.1 beschriebenen Faltungen eine nochmalige Faltung mit einer Lorentz-Funktion darstellen. Die Linienbreite der n-ten Plasmonenanregung läßt sich berechnen nach [75] zu $\Delta E_n = n \cdot \Delta E_1$, wobei

ΔE_1 die Halbwertsbreite der ersten Plasmonenlinie ist, die der Photoelektronenlinie zu niedrigeren kinetischen Energien im Spektrum folgt.

Ferner zeigte Citrin [71], daß bei der Berechnung von Photoelektronenlinien und ihren Begleitern (Plasmonen, Satelliten) eine Verbreiterung der Linien durch Phononenanregung berücksichtigt werden muß. Diese Phononenanregungen besitzen eine Gauß-Verteilung. Eine Nichtberücksichtigung dieser Phononenverbreiterung würde sich bei der Berechnung der Spektren dadurch äußern, daß die Halbwertsbreite der Spektrometerfunktion größer gewählt werden muß, da bei Durchführung der Faltung sich die beiden Halbwertsbreiten dieser Verteilungen nach $\Delta E^2 = \Delta E^2_{Sp} + \Delta E^2_{Ph}$ addieren, wobei ΔE_{Ph} die Halbwertsbreite der Phononenanregung ist.

Für die Berechnung der Spektren wurden folgende Werte aus der Literatur übernommen:

Halbwertsbreite der Aluminium 2s-Linie	0,78 eV	[71]
Halbwertsbreite der Aluminium $2p_{1/2}$-Linie	0,05 eV	[71]
Halbwertsbreite der Aluminium $2p_{3/2}$-Linie	0,05 eV	[71]
Halbwertsbreite der Phononenanregung (2s-Linie)	0,80 eV	[71]
Halbwertsbreite der Phononenanregung (2p-Linien)	0,11 eV	[71]
Abstand der $2p_{1/2}$- und $2p_{3/2}$-Linie	0,48 eV	[7]
Intensitätsverhältnis $2p_{1/2} : 2p_{3/2}$	0,50	[15]

Alle weiteren Parameter in den Gleichungen (15) bis (17) wurden solange variiert, bis nach visueller Überprüfung eine optimale Anpassung der theoretisch ermittelten Kurve an die Meßpunkte erreicht wurde.

Die Abb.22 zeigt das Ergebnis für die Aluminium 2s-Linie, Abb.23 für die 2p-Linien. In beiden Abbildungen stellt die durchgezogene Linie die berechnete Kurve dar, die gestrichelte

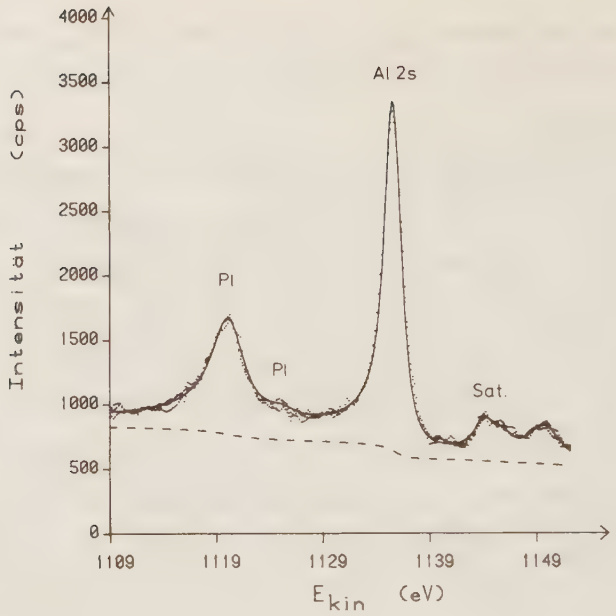


Abb.22 : Das Spektrum der 2s-Linie des Aluminiums. Die Punkte geben die Ergebnisse von drei Messungen wieder, die durchgezogene Linie stellt das berechnete Spektrum, die gestrichelte Linie den Untergrund dar.

Linie die Summe aus dem konstanten und variablen Untergrund. Die Punkte geben die Ergebnisse aus drei Messungen wieder.

Man erkennt in Abb.22 eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Meßergebnis und Berechnung, d.h. die theoretisch bestimmte Kurve liegt im gesamten Bereich des Spektrums innerhalb der Streuung der Meßpunkte. Die Linie mit einem Energieverlust von 15,5 eV entspricht dem ersten Volumenplasmaverlust, die Verlustlinie mit ΔE=10,5 eV dem Oberflächenplasmaverlust. Bei dem Volumenplasmaverlust erkennt man kleine systematische Abweichungen zwischen gemessener und berechneter Kurve, die man noch durch die Annahme einer asymmetrischen Verlustlinie [77;78] beseitigen könnte. Auf diese Modifikation des Rechenprogramms

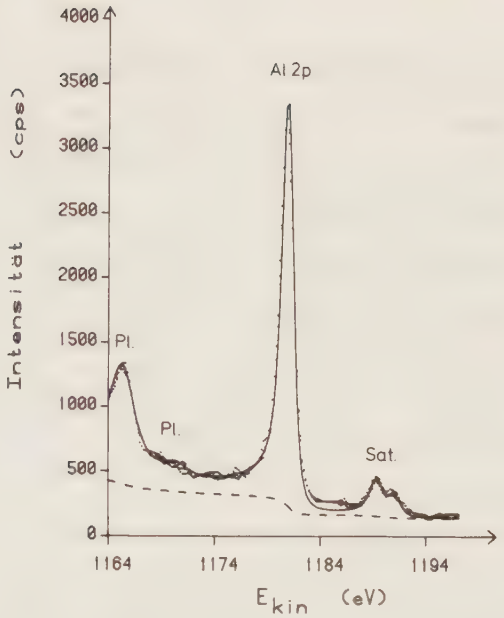


Abb.23 : Das Spektrum der 2p-Linien des Aluminiums. Die Punkte geben die Ergebnisse von drei Messungen wieder, die durchgezogene Linie stellt das berechnete Spektrum, die gestrichelte Linie den Untergrund dar.

wurde hier verzichtet, da die genauere Untersuchung der Plasmaverluste nicht Gegenstand dieser Arbeit war.

Die Linien bei etwa 1145 eV entsprechen den Satelliten Mg $K_{\alpha 3,4}$ und die Linie bei ca. 1151 eV dem zweiten Plasmaverlust der 2p-Linie. Für die 2p-Linie treten dagegen Abweichungen zwischen des Meßergebnissen und der Theorie im Bereich zwischen der Photoelektronenlinie und ihren Satelliten auf, wie Abb.23 verdeutlicht.

Diese Abweichungen sind darauf zurückzuführen, daß für die auslösende Röntgenstrahlung nur die beiden Satelliten $K_{\alpha 3}$ und $K_{\alpha 4}$ berücksichtigt werden. Tatsächlich jedoch liegen eben in

diesem Bereich zwei weitere Satelliten der Mg $K_{\alpha 1,2}$-Strahlung [72], die diese Abweichungen allerdings nur teilweise erklären. Im übrigen Bereich des Spektrums ist auch hier eine sehr gute Übereinstimmung festzustellen.

Die beste Anpassung wurde mit einem Asymmetrieparameter α=0,11 für beide Linien erreicht, was mit den Literaturwerten α=0,12 [71] und α=0,10 [75] sehr gut übereinstimmt. Die Parameter der Plasmonen, die sich bei der Berechnung ergaben, sind in Tabelle VIII aufgelistet.

Halbwertsbreite des 1. Volumenplasmaverlustes	2,00 eV
Halbwertsbreite des Oberflächenplasmaverlustes	2,00 eV
Energie des Volumenplasmaverlustes	15,50 eV
Energie des Oberflächenplasmaverlustes	10,50 eV

Tabelle VIII

Ein Vergleich dieser Werte mit den Literaturwerten [71;75;77;79] zeigt wieder eine gute Übereinstimmung.

Energieverlustspektren, die mit Spektrometern hoher Winkelauflösung ($\Delta\delta < 10^{-3}$) aufgenommen wurden, zeigen geringere Halbwertsbreiten, z.B. für den ersten Volumenplasmaverlust bei Aluminium 0,75 eV bei einer Energie von 15,0 eV [80]. Diese Unterschiede erkären sich durch die Dispersion der Plasmonen [75;79], die bei der obigen Auswertung nicht berücksichtigt wurde.

Die Halbwertsbreite der Spektrometerfunktion beträgt bei einer Auflösung von 147 und einem Verzögerungsfaktor B=10 bei E_{kin}=1136 eV ΔE_{Sp}=0,77 eV und bei E_{kin}=1180 eV ΔE_{Sp}=0,80 eV.

8. Schichtdickenbestimmung mittels der Photoelektronenspektroskopie

Neben der chemischen Strukturanalyse ist die Photoelektronenspektroskopie besonders zur zerstörungsfreien Schichtdickenbestimmung im Dickenbereich <10 nm geeignet. Das Modell, welches diesem Verfahren zu Grunde liegt, wurde von Carlson u.a. [81] beschreiben.

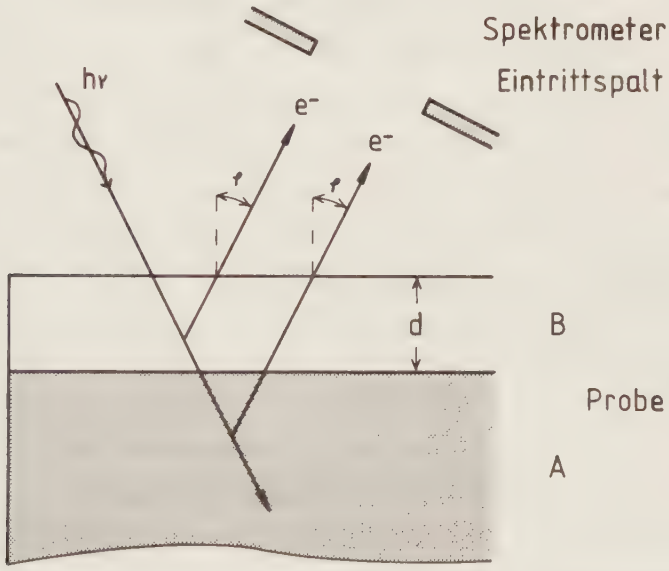


Abb.24 : Schematische Darstellung zur Bestimmung der Dicke d einer dünnen Schicht des Materials B auf einer Probe des Materials A.

Befindet sich eine dünne Schicht eines Materials B auf einer Probe des Materials A, wie es in Abb.24 dargestellt ist, dann sind die Intensitäten der Linien der beiden Stoffe durch die

beiden Gleichungen gegeben:

$$I_A = I_{A_\infty} \cdot e^{-d/\lambda_B(E_A)\cdot\cos(\varphi)} \qquad (19)$$

$$I_B = I_{B_\infty} \cdot \left[1 - e^{-d/\lambda_B(E_B)\cdot\cos(\varphi)}\right] \qquad (20)$$

Dabei sind I_{A_∞} und I_{B_∞} die Intensitäten, die sich nach Gleichung (5) für reine, unendlich dicke Proben der Stoffe A und B ergeben. φ ist der Abnahmewinkel des Spektrometers zur Probenoberflächennormalen und beträgt bei unserem Gerät 0° und somit wird hier $\cos(\varphi)=1$. λ_B ist in beiden Formeln wieder die mittlere freie Weglänge und d die Dicke der Schicht des Materials B. Wie aus der Gleichung (19) hervorgeht, spielt die mittlere freie Weglänge der Elektronen des Stoffes A in der Probe von A bei der Schichtdickenbestimmung keine Rolle.

Durch Quotientenbildung der beiden Gleichungen (19) und (20) erhält man:

$$\frac{I_B}{I_A} = \frac{I_{B_\infty}}{I_{A_\infty}} \cdot \frac{1 - e^{-d/\lambda_B(E_B)\cos(\varphi)}}{e^{-d/\lambda_B(E_A)\cos(\varphi)}} \qquad (21)$$

und unter Berücksichtigung von Gleichung (6):

$$\frac{I_B}{I_A} = \frac{n_B \cdot \lambda_B(E_B) \cdot d\sigma(h\nu,\theta,X_B) \cdot T(E_T,E_B) \cdot G(E_B) \cdot \left[1 - e^{-d/\lambda_B(E_B)\cdot\cos(\varphi)}\right]}{n_A \cdot \lambda_A(E_A) \cdot d\sigma(h\nu,\theta,X_A) \cdot T(E_T,E_A) \cdot G(E_A) \cdot e^{-d/\lambda_B(E_A)\cdot\cos(\varphi)}} \qquad (22)$$

Im Falle dünner Oxidschichten auf reinem Metall (z.B. Al_2O_3 auf Al) lassen sich die Gleichungen (21) und (22) noch weiter vereinfachen, da in der Regel Photoelektronenlinien des gleichen Energieniveaus eines Elementes verglichen werden. Da die

"chemical shift" der Oxidlinie von der Metallinie nur wenige eV beträgt (bei der Aluminium 2p-Linie z.B. ca. 2,7 eV) wird $E_A \approx E_B$. Dadurch gilt in Gleichug (22): $T_A \cdot G_A = T_B \cdot G_B$ und $d\sigma_A = d\sigma_B$. Ebenso gilt für die mittlere freie Weglänge $\lambda_B(E_B) = \lambda_B(E_A)$. Somit folgt aus den Gleichungen (21) und (22) und unter Berücksichtigung, daß bei unserem Gerät $\cos(\varphi) = 1$ ist:

$$R = \frac{I_{ox}}{I_{met}} = \frac{I_{ox_\infty}}{I_{met_\infty}} \cdot (e^{d/\lambda_{ox}} - 1) \qquad (23)$$

$$R = \frac{I_{ox}}{I_{met}} = \frac{n_{ox} \cdot \lambda_{ox}}{n_{met} \cdot \lambda_{met}} \cdot (e^{d/\lambda_{ox}} - 1) \qquad (24)$$

Ein Vergleich von Formel (23) und (24) zeigt, daß die Gleichung (23) den Vorteil gegenüber (24) besitzt, daß neben den Meßwerten der Intensitäten nur noch λ_{ox} bekannt sein muß. Allerdings ist es nicht immer möglich I_∞ zu bestimmen. In unserer Anlage konnte auf Grund des hohen Wasserpartialdrucks z.B. kein oxidfreies Beryllium präpariert werden.

Wesentlich für die Genauigkeit dieses Verfahrens ist die Tatsache, daß Kontamination von Kohlenstoff auf der Oxidschicht das Ergebnis nicht beeintächtigt, da sich der Einfluß der Kontamination bei der Quotientenbildung herauskürzt.

9. Untersuchungen an Aluminiumoberflächen

Aluminium ist eines der technisch wichtigsten Metalle. Eine dünne Oxidschicht, die sich rasch an Luft bildet, verleiht der Oberfläche Resistenz gegen weitere Korrosion und erlaubt eine vielfältige Anwendung dieses Werkstoffes. Aluminiumoxid wird ebenfalls häufig wegen seiner guten isolierenden Eigenschaft und chemischen Beständigkeit benützt. Im Institut für Angewandte Physik Tübingen laufen seit einigen Jahren Versuche zur Herstellung von MIM- (Metall-Isolator-Metall) Schichten, bei denen als Metall und Isolator Aluminium bzw. Aluminiumoxid verwendet wird [82]. Dabei zeigten sich häufig starke Unterschiede in der Qualität der Schichten in Abhängigkeit von verschiedenen Herstellungsparametern. Es war naheliegend, die analytischen Verfahren, dei das Analysensystem LHS 10 bietet, zur Klärung verschiedener dieser Fragen heranzuziehen. Es wurden daher eine Reihe von Aluminiumoberflächen und verschiedene Oxidschichten systematisch untersucht.

9.1 Spektren von Aluminium und Aluminiumoxid

9.1.1 "Reine" Aluminiumoberfläche

Wie in dem vorangegangenen Kapitel dargestellt wurde, ist es bei der Schichtdickenbestimmung von Oxidschichten auf reinen Metallen von Vorteil, I_∞, d.h. die Spektren der reinen Metalle oder Verbindungen, zu bestimmen. Aus diesem Grunde wurde versucht, eine Aluminiumoberfläche mit möglichst geringen Verunreinigungen herzustellen.

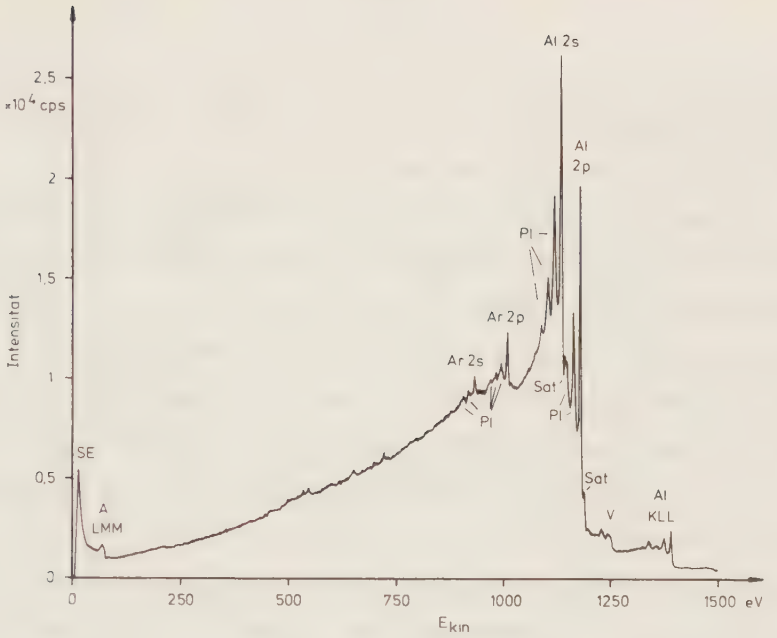


Abb.25 : Photoelektronenspektrum von Aluminium. Die Oberfläche wurde durch Ionenbeschuß gereinigt.

Bei Aluminium tritt das besondere Problem auf, daß es mit dem Luftsauerstoff sehr stark reagiert, so daß alle Aluminiumoberflächen an Luft stets eine Oxidschicht besitzen. Um im Ultrahochvakuum eine reine Metallschicht zu erhalten, wird üblicherweise die Oberfläche abwechselnd mit Edelgasionen beschossen (Ionenätzung) und auf einige 100°C erwärmt [83]. Da in unserer Anlage keine Vorrichtung zum Erwärmen des Objektes vorhanden war, wurde versucht, allein durch Ionenätzung eine saubere Aluminiumoberfläche zu erhalten.

Abb.25 zeigt das Photoelektronenspektrum einer Aluminiumprobe, deren Oberfläche durch mehrstündigen Beschuß mit Argonionen von Kohlenstoff und einer durch die Luftoxidation entstandenen Oxidschicht weitgehend befreit wurde. Die Beschleunigungsspannung der Argonionen betrug 5 kV. Das Spektrum wurde

bei konstanter Verzögerung B=3 ("ground-mode") im Energieintervall von 0 - 1500 eV aufgenommen.

Die beiden stärksten Linien sind die Al 2s- und Al 2p-Linien. Eine Auswertung aller Messungen an Aluminium ergibt für die Energie der beiden Linien 1135,5 ± 0,5 eV (Al 2s-Linie) und 1180,5 ± 0,5 eV (Al 2p-Linie), was mit den Werten anderer Autoren gut übereinstimmt [68;84;85]. Ebenso erscheinen die bereits in Kap. 5.1 erwähnten Satelliten (Sat.) zu höheren Energien im Spektrum. Des weiteren erkennt man im Spektrum die Auger-Linien des Aluminiums bei ca. 70 eV (Al LMM) und bei etwa 1400 eV (Al KLL), die ebenfalls die gleiche Plasmonenstruktur wie die Photoelektronen aufweisen. Das Auftreten der Argon 2s- und 2p-Linien bei etwa 930 eV und 1010 eV und das Fehlen der C 1s-Linie bei ca. 970 eV weist darauf hin, daß einerseits durch den Ionenbeschuß die Oberfläche gereinigt wurde, daß aber andererseits Argon in den Festkörper implantiert wurde. Dies bedeutet, daß durch Ionenbeschuß kein reines Aluminium erreicht werden kann, da eine Implantation der Argonionen immer stattfindet. Daß es nicht gelang, die Oberfläche völlig von Aluminiumoxid zu befreien, zeigt der schwache Peak bei 720 eV, der durch die O 1s-Linie verursacht wird. Das breite und schwache Maximum im kontinuierlich abfallenden Untergrund bei 520 eV weist ebenfalls auf die Anwesenheit von Sauerstoff auf der Oberfläche hin, da es von der Auger-Linie des Sauerstoffs herrührt (O KLL 520 eV). Schwach ausgeprägt ist der Peak des Valenzbandes des Aluminiums bei ca. 1250 eV. Oberhalb dieser Energie dürften keine weiteren Elektronen im Spektrum registriert werden, da die auslösende Mg K_α-Strahlung eine Energie von 1253 eV besitzt. Das Auftreten der Auger-Linie bei 1400 eV und der dadurch bedingte Untergrund zwischen 1250 und 1400 eV wird durch die Röntgen-Bremsstrahlung verursacht

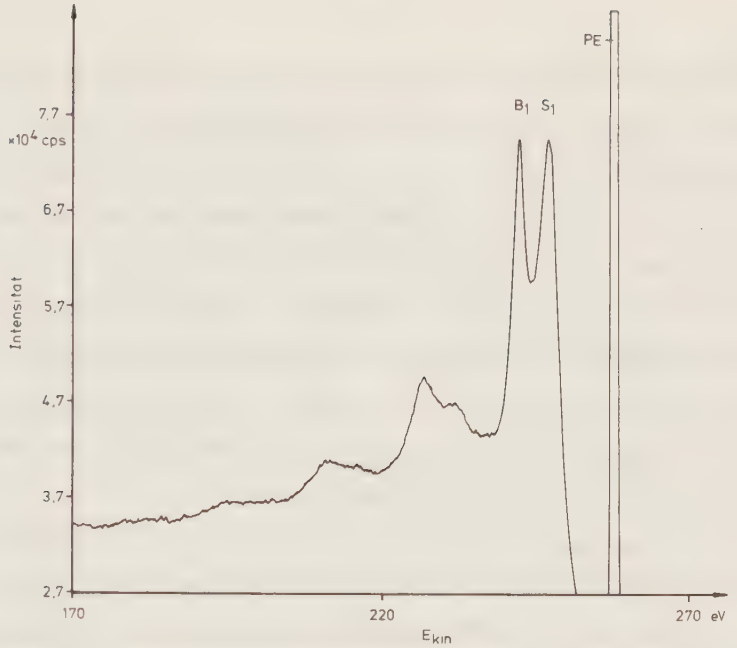


Abb.26 : Elektronenverlustspektrum von Aluminium. Die Energie der Primärelektronen betrug 260 eV. Mit S_1 ist der Oberflächen- mit B_1 der Volumenplasmaverlust gekennzeichnet.

(die Röntgenröhre wird mit einer Spannung von 12 kV betrieben).

Unterhalb 50 eV ist der Peak der Sekundärelektronen zu erkennen.

Als Test für "reine" Aluminiumoberflächen wurde von Pellerin u.a. [86] die Intensität des Oberflächenplasmaverlustes bei 10,5 eV verwendet und zwar sollte bei einer reinen Oberfläche die Intensität dieser Linie etwa 10 % höher sein als die Intensität des Volumenplasmaverlustes bei 15 eV. Wie die Abb.27 und die Abb.22 und 23 zeigen, tritt hier der Oberflächenverlust mit kaum merklicher Intensität auf. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß das Kriterium von Pellerin für Primärelektronenenergien von 250 eV gilt, während hier die Energie der Primärlinie bei 1135 und 1180 eV liegt. Es ist bekannt, daß

das Intensitätsverhältnis Oberflächenplasmon/Volumenplasmon mit wachsender Energie abnimmt [87]. Es wurde daher versucht, mit der Elektronenquelle, die für die Auger-Elektronenspektroskopie verwendet wird, Energieverlustspektren bei verschiedenen Primärelektronenenergien aufzunehmen. Abb.26 zeigt das Energiespektrum der an der Aluminiumoberfläche rückgestreuten Elektronen bei einer Primärelektronenenergie von 260 eV. Der Oberflächenverlust tritt jetzt sehr deutlich hervor und hat etwa die selbe Intensität wie der erste Volumenverlust, was einem Sauerstoffgehalt von weniger als einer Monolage entspricht [86;88].

Für weitere Auswertungen von Aluminiumspektren wurde der Zustand der Aluminiumoberfläche, wie er in Abb.25 dargestellt ist, als Standard für "reines" Aluminium angesehen, da durch weiteren, mehrstündigen Ionenbeschuß weder die Intensität der Aluminiumlinie zunahm, noch die Intensität der Sauerstofflinie sich verringerte. Dies ist unter anderem auf eine zu geringe Sputterrate der Ionenquelle zurückzuführen, so daß eine Wiederbedeckung der Aluminiumoberfläche durch Sauerstoff auf Grund des hohen Wasserpartialdrucks im Restgas nicht vermieden werden kann. Eine Verunreinigung des zum Sputtern benutzten Argon-Gases durch Sauerstoff kann ausgeschlossen werden, da Restgasanalysen während des Ionenbeschusses nur eine Zunahme der Massen 20 (Ar^{++}) und 40 (Ar^{+}) ergaben.

Dieser Restsauerstoff im Spektrum hat keinen Einfluß auf die gemessenen Intensitäten der Photoelektronen von Aluminium, da gezeigt werden konnte, daß die Intensität dieser Linien bereits bei einer höheren Sauerstoffkonzentration ihren Maximalwert erreicht. Ein Vergleich der Intensität der Sauerstofflinie aus dem in Abb.25 dargestellten Spektrum mit der Intensität dieser

Linie aus dem in Abb.29 gezeigten Aluminiumoxidspektrum ergibt einen Restsauerstoffanteil von ungefähr 0,5 %.

Um zu prüfen, inwieweit das in Kapitel 7 beschriebene Verfahren auch zur Darstellung größerer Energiebereiche geeignet ist, wurde bei einem Verzögerungsfaktor B=10 das Spektrum der Al 2s- und 2p-Linien in dem Energieintervall 1095 - 1195 eV aufgenommen. Das Ergebnis von drei Messungen ist in Abb.27 dargestellt. In dieser Darstellung wurde nicht über die drei Messungen gemittelt, sondern die Punkte entsprechen den Meßpunkten aller drei Messungen. Es zeigt sich, daß die Einzelmessungen sehr gut reproduzierbar sind.

Es wurde versucht, das Spektrum in Abb.27 nach dem in Kap. 7 hergeleiteten Verfahren zu berechnen (durchgezogene Linie). Dazu wurden die Parameter der Linien (Lage, Halbwertsbreite, Asymmetrieparameter) aus Kap. 7 übernommen. Durchgeführt wurde ein visueller Fit der Kurve an die Meßpunkte durch Variation der Peakhöhen und des variablen Untergrundes (gestrichelte Kurve). Berücksichtigt wurden bei der Berechnung die drei ersten Volumenverluste (B_1, B_2, B_3) und die durch B_1 und B_2 und durch die Photoelektronen verursachten Oberflächenverluste (S_1 und S_2) sowie die drei Photoelektronenlinien Al 2s, $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$. Das in Abb.27 dargestellte Spektrum wurde bezüglich der Energieabhängigkeit der Transmission T (Kap. 6.3) des Spektrometers im gemessenen Energieintervall korrigiert ($T \sim E_{kin}$).

Man erkennt in Abb.27 eine gute Übereinstimmung der berechneten Kurve mit den Meßpunkten, zumal es sich um die Faltung von insgesamt 72 Einzellinien mit der Spektrometerfunktion handelt (3 Elektronenniveaus mit jeweils 5 Plasmonen und 4 auslösenden Mg K_α-Linien). Abweichungen der theoretischen Kurve von den Messungen lassen sich unter anderem durch die Unsicherheit in

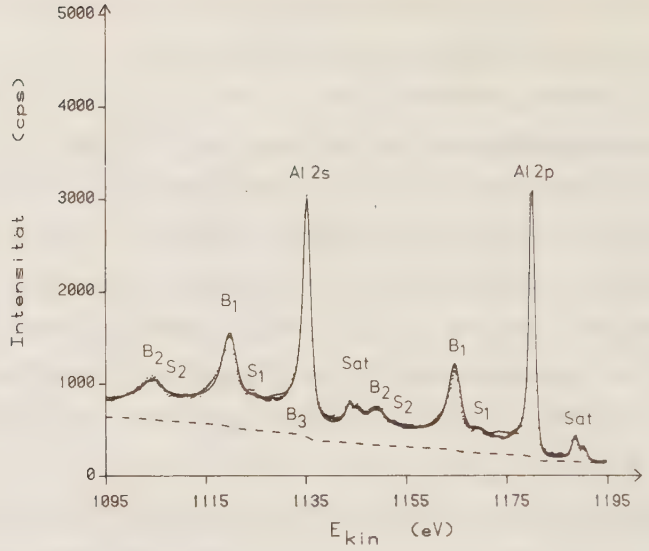


Abb.27 : Spektrum der Aluminium 2s- und 2p-Linien. Die Punkte geben die Ergebnisse von 3 unabhängigen Messungen wieder, die durchgezogene Linie stellt die berechnete Kurve dar. Der berechnete Untergrund ist gestrichelt eingezeichnet.

der Berechnung des variablen Untergrundes erklären. Ein Vergleich der Abb.22 und 23 mit Abb.27 verdeutlicht die Änderung des Verlaufs dieses Untergrundes. So nimmt z.B. der Abstand des Untergrundes von den Photoelektronenlinien auf der niederenergetischen Seite des Peakmaximums bei Zunahme der zur Berechnung der Kurve berücksichtigten Linien zu. Insgesamt ergibt sich, daß die Anpassung der gemessenen und berechneten Spektren ebensogut ist wie bei den entsprechenden Kurven bei Steiner u.a. [75] und van Attekum [77].

Abb.28 zeigt die Anteile der Photoelektronen- und Volumenplasmaverlustlinien bei der Berechnung der in Abb.27 dargestellten theoretischen Kurve. Diese Endkurve ist hier nochmals punk-

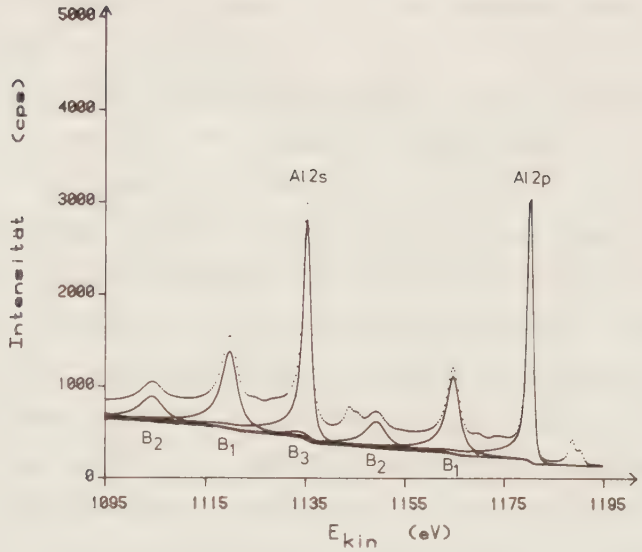


Abb.28 : Anteile der Photoelektronen- und Volumenplasmaverlustlinien an der Zusammensetzung des Gesamtspektrums (durchgezogene Kurven). Die Punkte stellen das theoretisch berechnete Gesamtspektrum aus Abb.27 dar.

tiert gezeichnet. Der Übersichtlichkeit halber wurde auf die Darstellung der Satelliten und Oberflächenverluste verzichtet.

Da sich bei dieser Rechnung auch die Intensitäten der Plasmalinien ergeben, läßt sich dadurch der Anteil der extrinsischen und intrinsischen Plasmaverluste abschätzen. Extrinsisch nennt man die Energieverluste, die das Photoelektron auf seinem Weg bis zur Emission an der Oberfläche erleidet, während der intrinsische Verlust - wie bereits erwähnt - auf die Entstehung des Photoelektrons zurückzuführen ist. Die Intensität des n-ten Volumenplasmaverlustes ergibt sich zu:

$$I_n = \frac{b^n}{n!} I_o + a \cdot I_{n-1} \qquad (25)$$

wobei der erste Summand den intrinsischen, der zweite den extrinsischen Anteil darstellt. I_0 ist die Intensität der jeweiligen Photolinie. Das Ergebnis unserer Rechnungen liefert bei Mittelung der Werte für die 2s- und 2p-Linien:

$$I_0 : I_1 : I_2 = 100 : 75 : 45$$

Man erhält damit für die beiden Koeffizienten in Gleichung (25) $a=0,60 \pm 0,05$ und $b=0,15 \pm 0,05$. Die angegebenen Fehler ergeben sich aus den unterschiedlichen Ergebnissen für die 2s- und 2p-Linien. Bei Steiner u.a. [75] ergibt sich $a=0,67$ und $b=0,11$, während Van Attekum [77] $a=0,62$ und $b=0,21$ erhält. Wenn man die Unsicherheit in der Bestimmung des Untergrundes berücksichtigt, ist die Übereinstimmung gut. Fuggle [89] hält diese Unsicherheit für so groß, daß überhaupt keine hinreichend genaue Bestimmung der Intensitäten der Plasmalinien möglich sein sollte, doch zeigen die erhaltenen Ergebnisse von drei völlig unabhängigen Untersuchungen, daß bei sorgfältiger Anpassung sich konstante Werte für a und b ergeben. Für die Größe a gilt $a=\lambda/\lambda_{Pl}$, wobei λ und λ_{Pl} die mittleren freien Weglängen für alle inelastischen Stöße bzw. für Plasmonenverluste sind. Aus einer Arbeit von Ashley [90] ergeben sich danach für Aluminium bei einer Energie von 1000 eV $\lambda=2,1$ nm und $\lambda_{Pl}=3,3$ nm und damit $a=0,64$, was mit dem obigen Wert gut übereinstimmt.

Aus den oben gewonnenen Werten folgt, daß die Intensität aller Plasmalinien etwa $1,9 \cdot I_0$ beträgt, wovon der intrinsische Anteil $0,4 \cdot I_0$ ist.

9.1.2 Aluminiumoxid

Für die Aufnahme der Spektren des "reinen" Aluminiumoxids wurde zur Vermeidung von Aufladungen keine massive Oxidprobe verwendet, sondern eine Aluminiumprobe mit einer Oxidschicht, die größer als die Informationstiefe war. Das Aluminium wurde nach dem elektrolytischen Polieren anodisch oxidiert. Die anodische Oxidation wurde mit Ammonium-Tartrat als Elektrolyt (gepuffert mit Ammoniak auf einen ph-Wert von 5,5) und einer Spannung von 14 V durchgeführt, was einer Oxiddicke von 20 nm entspricht. Die Spannung wurde so gewählt, daß sichergestellt war, daß die Oxidschicht dicker als das vierfache der mittleren freien Weglänge der Elektronen des Aluminiums in Aluminiumoxid ist. Somit beeinflußt das sich unter der Oxidschicht befindliche Aluminium nicht die Spektren. Nach Kapitel 6.2 beträgt diese mittlere freie Weglänge in Aluminiumoxid für Elektronen, die eine kinetische Energie von 1135 eV besitzen, etwa 2 nm. Im Anschluß an die Präparation wurde die Oxidschicht im Ultrahochvakuum durch Ionenätzung solange gereinigt, bis kein Kohlenstoff im Photoelektronenspektrum registriert wurde. Dies erklärt, wie in Abb.25, das Auftreten der beiden Argonlinien in dem in Abb.29 dargestellten Übersichtsspektrum von Aluminiumoxid. Die Sputterzeit betrug in diesem Fall 10 Minuten bei einer Beschleunigungsspannung der Argonionen von 2,5 kV. Trotz dieser kurzen Sputterzeit ist die Peakhöhe der Argonlinien größer als bei dem Spektrum von "reinem" Aluminium, was einer stärkeren Argonimplantation im Oxid gegenüber dem Metall entspricht. Dies ist in Übereinstimmung mit einer Untersuchung von Sun [91], der feststellt, daß der Argonpeak in Aluminiumoxid größer als in Aluminium ist. Stark ausgeprägt in Abb.29 sind die Photo-

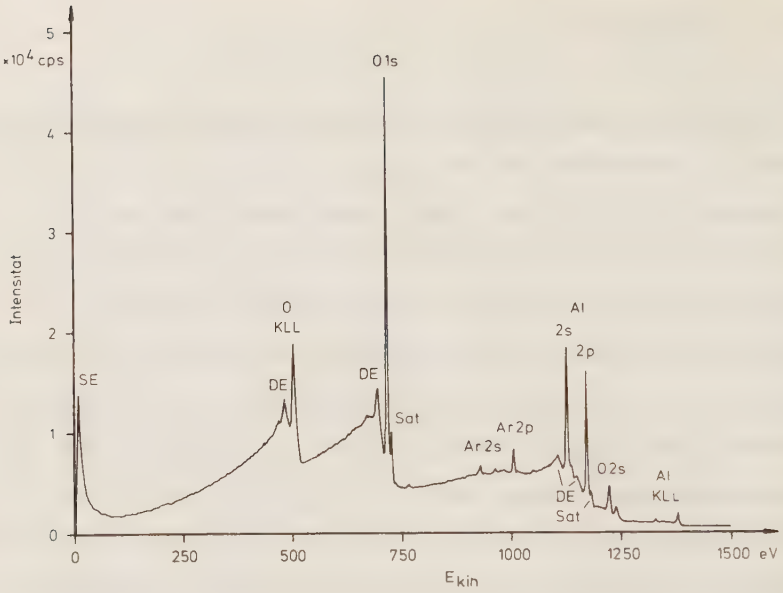


Abb.29 : Photoelektronenspektrum von Aluminiumoxid. Die Oberfläche wurde durch Ionenbeschuß gereinigt.

elektronen- und die Auger-Linie des Sauerstoffs. Ansonsten enthält das Spektrum wieder alle Photoelektronen- und Auger-Linien des Aluminiums, wobei die Auger-Linie bei 60-70 eV nur schwach zu erkennen ist, da die Linie der Sekundärelektronen sehr breit und gegenüber dem Spektrum in Abb.25 höher ist.

Auffallend gegenüber dem Spektrum von "reinem" Aluminium ist die zunächst einfach erscheinende Struktur der Energieverlustlinien, die wiederum jeder Photoelektronen- und Auger-Linie zu niedrigeren kinetischen Energien folgt, da sie aus zwei sehr breiten Linien zu bestehen scheint.

Es wurde wiederum versucht, drei Einzelmessungen im Energieintervall 1095 ÷ 1195 eV bei einer Verzögerung B=10 durch die Theorie anzupassen. Das Ergebnis zeigt Abb.30. Man sieht in der Abbildung, daß die Linien des Aluminiumoxids wesentlich breiter

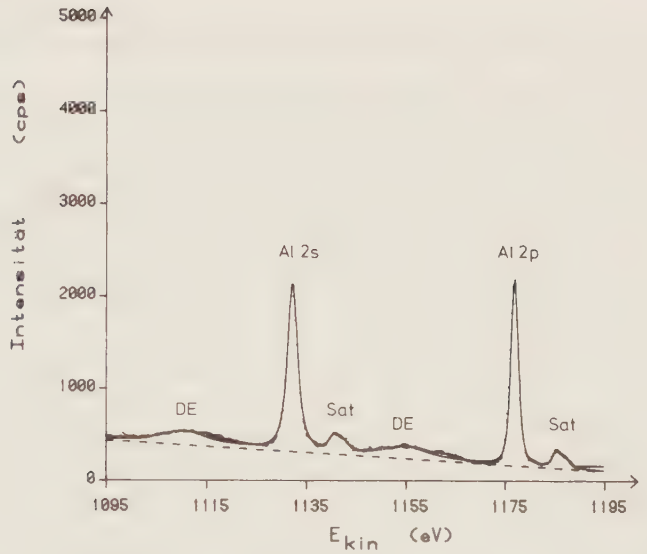


Abb.30 : Spektrum der Aluminiumoxid 2s- und 2p-Linien. Die Punkte geben die Ergebnisse von 3 unabhängigen Messungen wieder, die durchgezogene Linie stellt die berechnete Kurve dar. Der lineare Untergrund ist gestrichelt eingezeichnet.

als die Linien des "reinen" Aluminiums sind und gegenüber Abb.25 zu niedrigeren kinetischen Energien verschoben sind. Diese "chemical shift" beträgt etwa 2,7 eV gegenüber Abb.27. Ebenfalls zeigt Abb.29, daß die Linienform der Oxidlinien symmetrisch ist und sich diese Linien als Faltung reiner Lorentz-Kurven mit der Gauß-Funktion der Spektrometerfunktion darstellen lassen. Als natürliche Linienbreite der Aluminiumoxidlinien ergab sich für die 2s-Linie 1,75 ± 0,05 eV und für die 2p-Linien jeweils 0,80 ± 0,05 eV. Ferner erkennt man in Abb.30, daß sich das Spektrum der Energieverlustlinien nicht genau anpassen läßt. In der vorliegenden Abbildung wurde versucht, diese Linien durch symmetrische Lorentz-Kurven darzustellen. Als beste Näherung ergab sich

ein Energieverlust von 22 eV mit einer natürlichen Linienbreite von etwa 10 eV. Andere PES-Messungen an Aluminiumoxid [43;92] ergaben ebenfalls ein deutliches Maximum bei 22÷23 eV.

Für Aluminiumoxid gibt es eine Reihe von Messungen der Elektronenverluste mit verschiedenen Primärelektronenenergien [86;93÷96]. Bei allen Untersuchungen ergab sich ein Plasmaverlust bei Werten zwischen 19,2 und 23,2 eV. Daneben treten im Bereich 9÷20 eV weitere Verlustlinien mit geringen Intensitäten auf, so daß die Linienform nicht durch eine einzige Lorentz-Kurve angenähert werden kann. Die von uns gemessene Halbwertsbreite der Verlustlinie bei 22 eV von etwa 10 eV stimmt ebenfalls mit den Literaturwerten 10,2 eV [93] und 10,4 eV [96] überein.

Als weiteren wesentlichen Unterschied zwischen den Spektren aus Abb.27 und Abb.30 ergibt sich, daß sich der Untergrund in Abb.30 nicht nach Gleichung (18) berechnen läßt. Die beste Anpassung wurde erreicht, indem in Abb.30 die Zunahme des inelastischen Untergrundes zu niedrigeren kinetischen Energien durch eine Gerade dargestellt wurde.

Ein Versuch, die Sauerstofflinie bei 720 eV mit Hilfe des Rechenprogramms nach Kapitel 7 anzupassen, zeigte, daß sich diese Linie am besten als eine reine Gauß-Kurve darstellen läßt, die eine natürliche Linienbreite von 1,93 eV besitzt. Dabei wurde berücksichtigt, daß die Spektrometerfunktion eine Linienbreite von 0,49 eV bei einer Transmissionsenergie von 72 eV besitzt (B=10, E_{kin}=720 eV).

9.2 Tiefenprofil von Aluminiumoxidschichten

Für die physikalischen Eigenschaften dünner Schichten ist häufig die Änderung der chenischen Zusammensetzung mit wachsender Tiefe, d.h. dem Abstand von der Oberfläche, wesentlich. Die Bestimmung dieser sogenannten "Tiefenprofile" ist daher eine wichtige Anwendung der Festkörperanalytik [97]. Das gebräuchlichste Verfahren ist das schichtweise Abtragen der Oberfläche mittels Ionenätzung in Kombination mit einer Methode kleiner Informationstiefe, z.B. AES, PES oder SIMS. Für das Ionenätzen werden üblicherweise Edelgasionen mit einer Energie von 0,5 ÷ 5 keV verwendet. Durch den Ionenbeschuß wird die Oberfläche stetig abgetragen und damit die tiefer liegenden Atomschichten der Analyse zugängig gemacht. Wesentlich ist dabei, daß die laterale Ausdehnung des analysierten Bereichs kleiner ist als die vom Ionenstrahl abgetragene Fläche, da sonst der Kraterrand die Konzentrationsmessung verfälscht. Da Photoelektronenspektrometer im allgemeinen größere Objektflächen erfassen als etwa AES und SIMS, werden für die Bestimmung von Tiefenprofilen vorwiegend die beiden letzteren Methoden verwendet. Da das hier verwendete Elektronenspektrometer einen großen Probenbereich (3 x 9 mm) erfaßt, mußte geprüft werden, ob der Rasterbereich der SIMS-Ionenquelle dafür ausreichend ist. Dazu wurden XPS-Tiefenprofile von anodisch oxidiertem Aluminium erstellt. Damit sollte gleichzeitig festgestellt werden, inwieweit solche Oxidschichten homogen aufgebaut sind und eine experimentelle Kalibrierung der Schichtdickenmessung von Aluminiumoxid durchgeführt werden kann. Außerdem sollten diese XPS-Tiefenprofile mit entsprechenden Untersuchungen mittels AES verglichen werden. Während AES-Tiefenprofile an Aluminiumoxid schon mehrfach untersucht wurden, liegen

entsprechende Untersuchungen mittels der Photoelektronenspektroskopie bisher in der Literatur nicht vor.

Die untersuchten Oxidschichten wurden wieder durch anodische Oxidation - wie in Kapitel 6.3 beschrieben - hergestellt. Die Spannung bei der Oxidation betrug 10 V, was nach Kapitel 6.2 einer Schichtdicke von 14,8 nm entspricht.

9.2.1 Tiefenprofil mittels der Photoelektronenspektroskopie

Zunächst soll auf die Ergebnisse mittels der Photoelektronenspektroskopie eingegangen werden. Auf Grund der geringen Sputterrate unserer Ionenquelle bei einer Rasterfläche von 1 cm^2 wurde die Probe jeweils 30 Minuten mit Argonionen mit einer Energie von 5 kV beschossen und anschließend die Spektren der Aluminium 2s- und 2p-Linien sowie die 1s-Linie des Sauerstoffs und des Kohlenstoffs gemessen. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei einem Verzögerungsfaktor B=10 im "biased-mode" und dauerte ebenfalls ungefähr eine halbe Stunde, während der die Probe nicht dem Argonbeschuß ausgesetzt war. Versuche ergaben, daß sich während dieses Zeitraumes keine meßbare Veränderung im Signal des Sauerstoffs feststellen läßt und somit das Ergebnis durch Oxidation im Restgas nicht verfälscht wird. Während des Sputterns wurde die O^--Linie des Sauerstoffs mit der SIMS-Meßanordnung gemessen. Dabei wurde der analysierte Bereich der Probe zu 25 % der Rasterfläche des Ionenstrahls gewählt.

Auf Grund der geringen Linienbreite der Aluminium 2p-Linie gegenüber der 2s-Linie, wurde bei der Auswertung nur die erstere Linie berücksichtigt. Zunächst wurde die Intensität der vier Linien (Al_{ox} 2p, Al_{met} 2p, O_{ox} 1s und C 1s) wieder dadurch be-

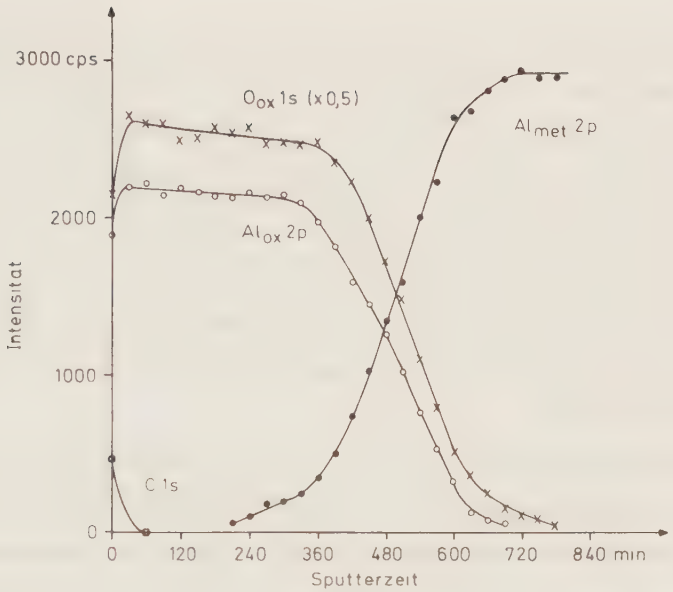


Abb.31 : PES-Tiefenprofil einer 15 nm dicken Aluminiumoxidschicht auf massivem Aluminium.

stimmt, indem ein linearer Untergrund, wie in Kapitel 6.2 beschrieben, an die Kurve angepaßt wurde und als Intensität die Höhe der Linien gemessen wurde. Das Ergebnis ist in Abb.31 dargestellt. Dabei ist als Abzisse die reine Sputterzeit aufgetragen, d.h. die Meßzeit der Photoelektronenspektren ist nicht berücksichtigt.

Zunächst nimmt die Intensität der Al_{ox} 2p- und O 1s-Linie zu, da durch den Ionenbeschuß die Kontamination auf der Oberfläche abgetragen wird, was die Abnahme der Intensität des Kohlenstoffes zeigt, der nach einer Sputterzeit von 60 Minuten nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Anschließend zeigen diese beiden Kurven einen geringen Abfall, um nach einer Sputterzeit von ca. 360 Minuten stark abzufallen.

Nach diesem steilen Abfall strebt die Intensität der Kurven nur langsam gegen Null, was für alle Tiefenprofile typisch ist. Auch bei einem scharfen Übergang von Oxid zu Metall wird dieser bei der Aufnahme von Tiefenprofilen durch eine Reihe von Ursachen verbreitert [98]: Inhomogenes Sputtern, Einfluß der Austrittstiefe, durch das Ionenätzen hervorgerufene Rauhigkeiten und Konzentrationsänderungen durch den Ionenbeschuß (sog. "atomic mixing"). Alle diese Einflüsse werden im Begriff Tiefenauflösung zusammengefaßt.

Man erkennt, daß die Kurve der Sauerstofflinie etwas später abfällt als die der Al 2p-Linie, was dadurch erklärt ist, daß die Photoelektronen des Sauerstoffs eine kinetische Energie von 720 eV gegenüber ca. 1180 eV des Aluminiumoxids besitzen. Auf Grund ihrer geringeren kinetischen Energie ist ihre mittlere freie Weglänge und somit ihre Informationstiefe in der Probe geringer.

Zur weiteren Auswertung des Tiefenprofils wurde im Zeitintervall zwischen 240 und 600 Minuten die relative Schichtdicke d/λ bestimmt, da die mittlere freie Weglänge zunächst als unbekannt angenommen wurde. Nach den Gleichungen (19) und (20) aus Kapitel 8 ergibt sich für die Al 2p-Linie des Oxids und des Metalls:

$$\frac{I_{ox}}{I_{ox_\infty}} = 1 - e^{-d/\lambda_{ox}} \qquad (26) \qquad \frac{I_{met}}{I_{met_\infty}} = e^{-d/\lambda_{ox}} \qquad (27)$$

und für die 1s- Linie des Sauerstoffs:

$$\frac{I_{Oox}}{I_{Oox_\infty}} = 1 - e^{-d/\lambda_O} \qquad (28)$$

wobei λ_O die mittlere freie Weglänge der 1s-Elektronen des Sauer-

stoffs (720 eV), λ_{ox} die der 2p-Elektronen des Aluminiums (1180 eV) in Aluminiumoxid ist. Auf Grund der geringen "chemical-shift" der Oxidlinie des Aluminiums gegenüber der Metallinie von ca. 3 eV kann in den Gleichungen (26) und (27) mit der gleichen mittleren freien Weglänge λ_{ox} gerechnet werden. Als weitere Möglichkeit die Größe d/λ zu bestimmen, kann das Verhältnis $R=I_{ox}/I_{met}$ aus der früheren Gleichung (23) herangezogen werden. Es gilt:

$$R = \frac{I_{ox\infty}}{I_{met\infty}} \cdot (e^{d/\lambda_{ox}} - 1) \qquad (23)$$

Die drei Größen I_{Oox_∞}, I_{ox_∞} und I_{met_∞}, d.h. die Intensitäten bei reinem Oxid und Metall, wurden aus Messungen unterhalb 240 Minuten Sputterzeit für die Oxid- und Sauerstofflinie und oberhalb 660 Minuten für die Metallinie bestimmt. Für das Verhältnis $I_{ox_\infty}/I_{met_\infty}$ in Gleichung (23) ergab sich ein Wert von 0,75, wenn als Intensitäten die Höhe der Linien angenommen werden.

Im folgenden soll die Gültigkeit dieser vier Gleichungen für die hier untersuchte Probe getestet werden. Dazu wurden die Gleichungen zunächst nach d/λ aufgelöst und die Meßpunkte von Abb.31 entsprechend ausgewertet. Das Ergebnis dieser Auswertung mittels Gleichung (23) ist in Abb.32 dargestellt, wobei die Kreise die Meßergebnisse zu den verschiedenen Sputterzeiten wiedergeben. Die ausgewerteten Meßpunkte nach Gleichung (26) und (27) fallen innerhalb der Zeichengenauigkeit mit den abgebildeten Meßpunkten zusammen. Man erkennt in Abb.32, daß zunächst d/λ linear mit der Sputterzeit abfällt. Dies ist ein sehr wesentliches Ergebnis, da es zeigt, daß das Abätzen der Oberfläche proportional der Sputterzeit ist, was die wichtigste Voraussetzung für

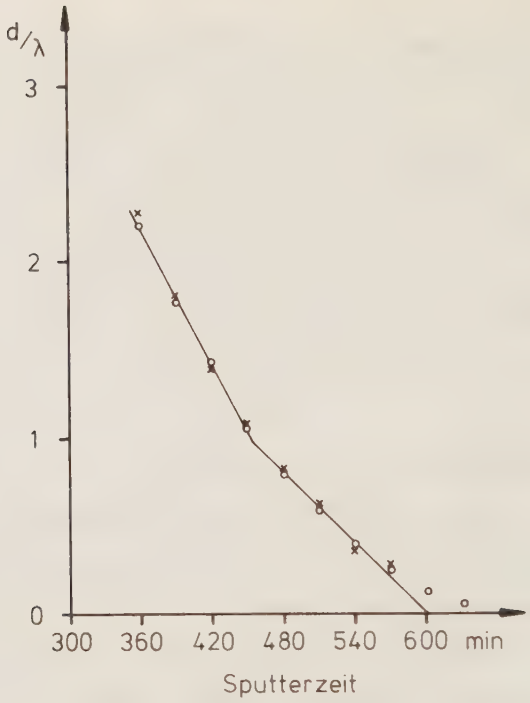


Abb.32 : Relative Schichtdicke d/λ zu verschiedenen Zeiten bei der Aufnahme eines Tiefenprofils einer Aluminiumoxidschicht auf massivem Aluminium.

die Deutung von Tiefenprofilen ist. Damit können zeitliche oder räumliche Schwankungen der Ionenstromdichte im analysierten Probenbereich ausgeschlossen werden. Was bei der Kurve in Abb.32 als Besonderheit zu werten ist, ist der Knick der Geraden bei einer Sputterzeit von etwa 450 Minuten, wobei die Steigung um etwa den Faktor 2 sinkt. Dieser Knick deutet auf eine Änderung des Oxids hin: er tritt ungefähr an der Stelle auf, wo die anodische Oxidschicht abgesputtert ist und die darunterliegende Oxidschicht der elektrolytischen Vorbehandlung beginnt.

Eine Auswertung des Tiefenprofils oberhalb 600 Minuten Sputterzeit ergab eine Abweichung von der geforderten Linearität, was von der endlichen Tiefenauflösung verursacht wird.

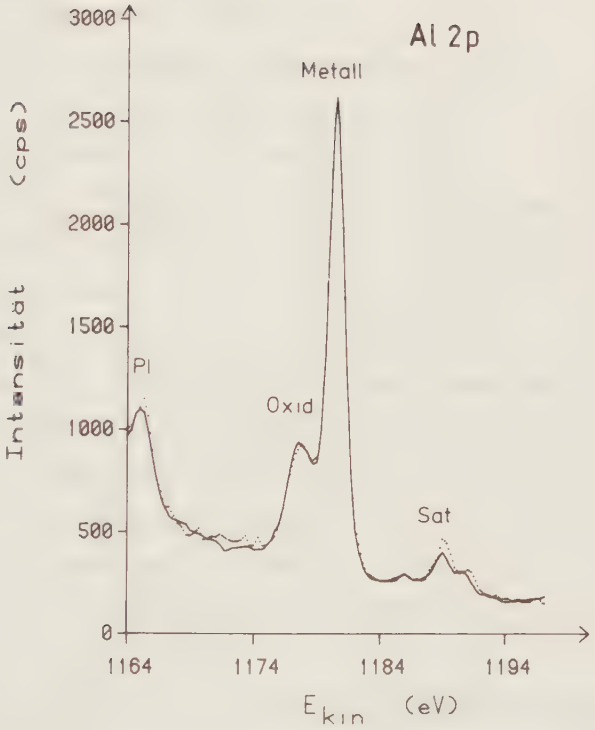


Abb.33 : Rekonstruktion einer Aluminium-Aluminiumoxidkurve (Punkte) mit Hilfe von Standardkurven (durchgezogene Kurve).

Um auszuschließen, daß es sich bei dem auftretenden Knick in Abb.32 um einen Fehler der Auswertungsmethode handelt, wurde d/λ noch auf einem zweiten Weg bestimmt, wie er bereits in Kapitel 6.2 beschrieben wurde. Es wurde versucht, die gemessenen Kurven durch die Verwendung von Standardkurven und der Gleichung (19) bzw. (20) mit Hilfe des Rechners zu rekonstruieren. Die Standardkurven wurden jeweils durch die Mittelung von drei

Meßkurven in dem Bereich unterhalb einer Sputterzeit von 240 Minuten für die Oxidlinie und oberhalb 660 Minuten für die Metallinie gewonnen. In Abb.33 ist eine solche Rekonstruktion einer Meßkurve mit Hilfe von Standardkurven dargestellt, wobei die Punkte die Meßkurve, die durchgezogene Linie die Rekonstruktion bedeutet. Man erkennt eine gute Übereinstimmung zwischen den Meßpunkten und der Rekonstruktion. Die auftretenden Abweichungen lassen sich durch die Streuung der Meßpunkte bei einer Einzelmessung erklären, wenn man die Abb.23 betrachtet und berücksichtigt, daß der Ordinatenmaßstab in Abb.33 gegenüber Abb.23 gestreckt wurde. Abb.33 zeigt das gemessene Spektrum bei einer Sputterzeit von 570 Minuten und die beste Anpassung wurde für eine relative Schichtdicke von $d/\lambda=0{,}235$ erreicht, wobei eine Änderung dieses Wertes um $\pm 0{,}005$ bereits schlechtere Anpassungen liefert.

Die so bestimmten Werte für d/λ sind als Kreuze in Abb.32 eingetragen und zeigen das gleiche Verhalten, wie die Ergebnisse unter alleiniger Berücksichtigung der Höhen der Linien, außer, daß der Knick in der Geraden bei einem etwas niedrigeren Zeitpunkt liegen würde. Außerdem gestattet es diese Methode, einen etwas größeren Zeitraum bei der Bestimmung der relativen Schichtdicke zu erfassen.

Da einerseits die Rekonstruktion der Meßkurven mit Hilfe des Computers im normalen Laborbetrieb sehr aufwendig ist und andererseits die so gewonnenen Ergebnisse mit denen sehr gut übereinstimmen, die man gewinnt, wenn man nur die Höhen der Linien betrachtet, sind in Abb.34 die theoretischen Kurven für R nach Gleichung (23) und 1/R in Abhängigkeit von d/λ dargestellt.

Diese Eichkurven erlauben in einfacher Weise die Schichtdickenbestimmung von Aluminiumoxidschichten auf massivem Aluminium,

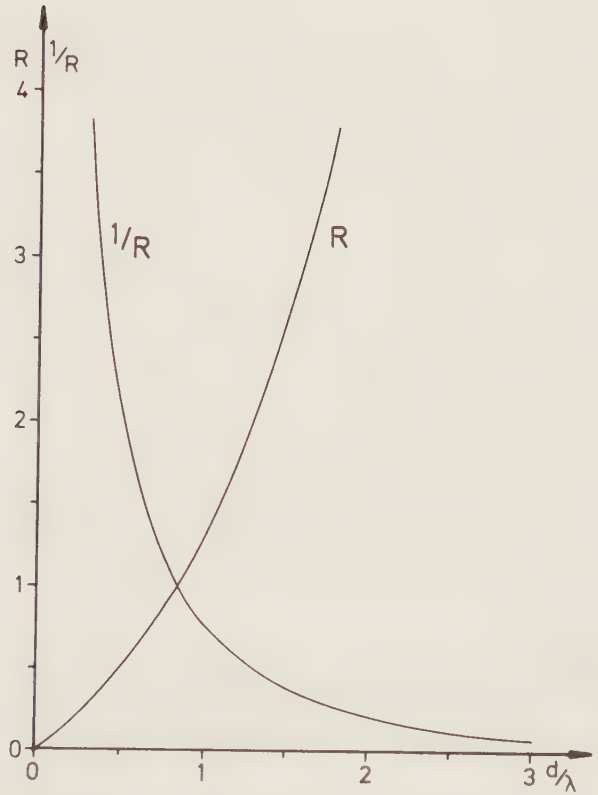


Abb.34 : Intensitätsverhältnisse nach Gleichung (23)

$$R = \frac{I_{ox}}{I_{met}} = 0{,}75 \cdot (e^{d/\lambda_{ox}} - 1) \text{ bzw. } 1/R.$$

wobei nur die Peakhöhen der Al_{ox} 2p- und Al_{met} 2p-Linien gemessen werden müssen. Für λ ist dabei der Wert 2,2 nm (Kapitel 6.2) zu verwenden, d.h. die Kurven erlauben die Dickenmessung bis etwa 7 nm.

Daß für die Erstellung dieser Eichkurven von Gleichung (23) ausgegangen wird, hat seine Ursache darin, daß hierbei der Einfluß einer auf der Oxidoberfläche eventuell vorhandenen Konta-

minationsschicht eliminiert wird, was für die Gleichungen (26) und (27) nicht gilt. Bei Anwendung von Abb.34 muß daher vor der Meßung der Intensitäten der Aluminiumlinien die Kontaminationsschicht nicht abgesputtert werden. Die Kurve 1/R ist bei großen Schichtdicken vorzuziehen, um eine Division mit der kleinen Größe I_{met} zu vermeiden.

Bei der Rekonstruktion der Meßkurven mit Hilfe des Computers sollte das Verhältnis d/λ der einzige freie Parameter sein, doch es zeigte sich, daß auch die Lage der Oxidlinie bei dieser Methode variiert werden mußte. Ab der Sputterzeit von 450 Minuten mußte die Oxidlinie um ca. 0,6 eV in Richtung der Metallinie verschoben werden, um eine gute Anpassung zu gewährleisten, was einen Hinweis auf eine unterschiedliche "chemical shift" der beiden Oxide gibt.

Die Änderung der Steigung in Abb.32 kann verschiedene Ursachen haben. Sie ließe sich formal am einfachsten erklären mit einer Verringerung der Sputterrate um den Faktor 2 bzw. einer Verdoppelung von λ. Ein Unterschied der mittleren freien Weglänge um den Faktor 2 für verschiedene Aluminiumoxide steht allerdings im Gegensatz zu den bisherigen Erfahrungen. Außerdem müßte sich nach Gleichung (23)

$$R = \frac{I_{ox\infty}}{I_{met\infty}} \cdot (e^{d/\lambda_{ox}} - 1) = \frac{n_{ox} \cdot \lambda_{ox}}{n_{met} \cdot \lambda_{met}} \cdot (e^{d/\lambda_{ox}} - 1)$$

gleichzeitig n_{ox} auf die Hälfte reduzieren. Solche Unterschiede in der Dichte sind jedoch von den hier auftretenden Aluminiumoxiden bzw. -hydroxiden nicht bekannt. Daher ist zunächst die Annahme einer Änderung der Sputterrate naheliegend.

Ein weiterer Test für die Gültigkeit von Gleichung (26) und

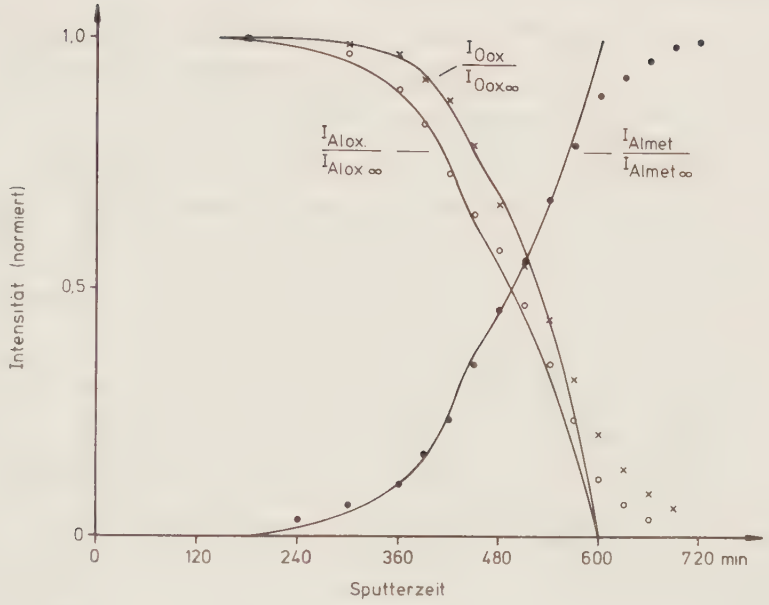


Abb.35 : Normierte Intensitäten nach Abb.31 des Tiefenprofils. Die durchgezogenen Kurven geben theoretische Anpassungen wieder.

(27) ergibt sich aus der Folgerung:

$$\frac{I_{ox}}{I_{ox_\infty}} + \frac{I_{met}}{I_{met_\infty}} = 1$$

Eine Auswertung aller Meßergebnisse in Abb.31 zwischen 300 und 600 Minuten ergab Werte zwischen 0,97 und 1,04, d.h., die Abweichungen liegen bei wenigen Prozent.

Als nächster Schritt wurden die auf die Höhe 1 normierten Intensitäten I_{Oox}/I_{Oox_∞}, I_{ox}/I_{ox_∞} und I_{met}/I_{met_∞} aus Abbildung 31 ermittelt und in Abhängigkeit von der Sputterzeit in Abb.35 dargestellt, wobei die gleichen Symbole wie in Abb.31 gewählt wurden. Der Verlauf dieser Intensitäten in Abb.35 sollte sich direkt nach

den Gleichungen (26)÷(28) darstellen lassen.

Bei einem ersten Versuch, die experimentellen Werte mit Hilfe der Gleichungen (26)÷(28) durch Kurven anzupassen, wurde keine Übereinstimmung von Experiment und Theorie erziehlt, wenn man davon ausgeht, daß die Sputterrate und die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Oxid während der gesamten Messung konstant waren. Es gelang lediglich, den Verlauf der Kurven unterhalb oder oberhalb einer Sputterzeit von 450 Minuten den Meßpunkten anzupassen, was nach Abb.33 zu erwarten war.

Bei den in Abb.35 dargestellten theoretischen Kurven wurde formal davon ausgegangen, daß sich die Sputterrate nach 450 Minuten um den Faktor 2 verringerte und die Elektronen eine konstante mittlere freie Weglänge besaßen. Die beste Anpassung (Abb.35) wurde mit einem Wert von 2,1 nm und 1,45 nm für die mittlere freie Weglänge der Al 2p- bzw. O 1s-Elektronen erreicht bei einer Sputterrate von 0,014 nm/min ab 450 Minuten und 0,029 nm/min bis 420 Minuten. Bei der Bestimmung der Sputterraten wurde davon ausgegangen, daß die Dicke der Oxidschicht, wie zu Beginn des Kapitels erwähnt wurde, ca. 15 nm betrug und die Schicht nach 600 Minuten abgetragen war, wobei sich dieser Wert aus der Extrapolation in Abb.32 ergibt. Man erkennt eine gute Übereinstimmung der theoretischen Kurven mit den experimentellen Werten in Abb.35.

Vergleicht man die hier ermittelte mittlere freie Weglänge von 2,1 nm mit dem in Kapitel 6.2 gewonnenen Wert von 2,2 nm, so ergibt sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung. Das gleiche gilt auch für die mittlere freie Weglänge der Sauerstoff 1s-Elektronen, für die sich bei der Anpassung in Abb.35 ein Wert von 1,45 nm ergab, während der Wert nach Kapitel 6.2 1,52 nm beträgt.

Durch die Anpassung der Kurven in Abb.35 an die Meßwerte läßt

läßt sich jetzt sehr genau der Einfluß der mittleren freien Weglänge auf die Tiefenauflösung erkennen. Während die Meßkurven nach Abb.31 einen breiten Übergangsbereich von Oxid zu Metall zwischen etwa 360 und 700 Minuten zeigen, folgt aus Abb.35, daß dieser Übergangsbereich im wesentlichen durch die mittlere freie Weglänge bestimmt ist. Aus Abb.35 ergibt sich ein Übergangsbereich von etwa 540 bis 720 Minuten, was etwa einer Schichtdicke von 2,5 nm entspricht. Diese Breite setzt sich zusammen aus der Breite der tatsächlichen Übergangszone von Oxid zu Metall und den durch das Ionenätzen hervorgerufenenen Verbreiterungen (Ätzrauhigkeiten und atomic mixing). Eine Abschätzung des Einflusses des atomic mixing ergibt sich aus der Reichweite der zum Sputtern verwendeten Ionen, die im vorliegenden Fall bei 1 ÷ 2 nm liegt [98]. Die Ätzrauhigkeiten treten in diesem Fall nicht stark in Erscheinung, was an der geringen Oxidschichtdicke von 15 nm liegt, sowie an der Tatsache, daß anodisch oxidierte Aluminiumoxidschichten amorph sind. Tiefenprofile, die von anderen Autoren mittels AES an polykristallinen Aluminiumoxidoberflächen durchgeführt wurden, zeigten eine sehr starke Ausbildung von Ätzrauhigkeiten [99].

Die gute Übereinstimmung zwischen Meßwerten und angepaßten Kurven in Abb.35 bestätigt, daß für die hier vorliegenden anodisch oxidierten Aluminiumoxidschichten die Gleichungen (26) bis (28) für die Al- und O-Linien gelten.

Da der Faktor 2 in der Änderung der Sputterrate der Ionenquelle zunächst sehr hoch erschien und eine Änderung der Betriebsparameter der Ionenquelle ausgeschlossen werden konnte, sollte geklärt werden, ob die Sputterrate bei unterschiedlich präparierten Aluminiumoxidschichten verschieden ist. Dazu wurde wieder

eine Aluminiumprobe bei 4 Volt anodisch, eine weitere Probe bei 400°C in Sauerstoff 4 Stunden thermisch oxidiert. Vor der Durchführung der Oxidation wurde bei beiden Proben die Schichtdicke des Oxids bestimmt, welches nach dem elektrolytischen Polieren und Ultraschallreinigen der Proben auf dem Aluminium aufgewachsen war. Diese Grundschichtdicke betrug im Falle der anodisch oxidierten Probe 1,4 nm, bei der thermisch oxidierten Probe 1,6 nm. Beide Proben besaßen nach der Oxidation in etwa die gleiche Oxidschichtdicke von 5 nm. Wiederum wurden die Tiefenprofile beider Proben aufgenommen und nach dem bereits beschriebenen Verfahren ausgewertet. Es zeigte sich, daß von Beginn des Tiefenprofils an die Sputterrate der anodisch oxidierten Probe um einen Faktor 1,5 größer war als die der thermisch oxidierten. Wiederum zeigten die aus den Tiefenprofilen bestimmten Kurven der relativen Schichtdicken d/λ einen Knick im Bereich der Schichtdicke des Oxids, die sich nach dem Polieren auf dem Aluminium ergab. Da diese Dicken bei diesen Proben, wie oben beschrieben wurde, sehr gering waren (ca. 1,5 nm), konnte eine eindeutige Trennung zwischen einem linearen Verlauf der Kurven nach dem Knick und dem Beginn des Einflusses des atomic mixing nicht durchgeführt werden. Im Falle des in Abb.31 dargestellten Tiefenprofils betrug diese durch die Präparation bedingte Grundschichtdicke über 2 nm.

Der Versuch zeigte jedoch, daß unterschiedliche Herstellungsbedingungen der Oxidschichten zu unterschiedlichen Sputterraten führen können.

Unsere Proben wurden in den meisten Fällen mechanisch und anschließend elektrolytisch poliert. Der dabei verwendete Elektrolyt war eine Mischung aus Äthanol, Butylcellosolve, Perchlorsäure und destilliertem Wasser und somit völlig verschieden

von dem zur anodischen Oxidation verwendeten Elektrolyten, so daß auch das sich beim und nach dem Polieren bildende Oxid von dem später anodisch aufoxidierten unterscheidet. Man kann deshalb bei Tiefenprofilen von Aluminiumoxid, welches auf massives Aluminium aufoxidiert wird, nicht davon ausgehen, es mit einer einzigen homogenen Oxidschicht zu tun zu haben, sondern muß bei der Interpretation der Tiefenprofile die Bearbeitung der Probe berücksichtigen.

9.2.2 Tiefenprofil mittels der Auger-Elektronenspektroskopie

Um einen Vergleich der beiden Verfahren zu haben, wurde versucht, Tiefenprofile mit der Auger-Elektronenspektroskopie zu registrieren. Eine völlig identisch zu der bei der Photoelektronenspektroskopie verwendeten Probe anodisch oxidierte Aluminiumoberfläche wurde mit Elektronen der kinetischen Energie von 3 keV und einem Emissionsstrom von 15 µA beschossen. Es wurden die Auger-Spektren der Sauerstofflinie bei 520 eV und die Aluminiumlinie bei 1390 eV registriert. Auf Grund des kleinen Sondendurchmessers der Auger-Elektronenquelle (d 0,5 mm) wurde auch das Raster der Ionenquelle auf 4 x 4 mm begrenzt, was die Aufnahmezeit des gesamten Tiefenprofils erheblich verkürzte. Während des Sputterns wurde wieder das O^--Signal im negativen SIMS-Spektrum aufgenommen. Die analysierte Fläche bei den SIMS-Messungen betrug wieder 25 % der Rasterfläche. Die Sputterzeit zwischen den Auger-Messungen betrug 10 Minuten, die Auger-Messungen selbst nur wenige Minuten auf Grund der schnellen Registrierung der Spektren bei der Auger-Elektronenspektroskopie gegenüber der Photoelektronenspektroskopie.

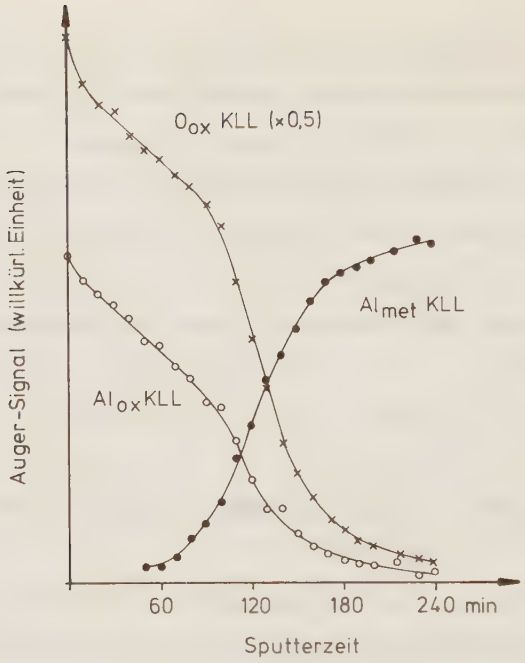


Abb.36 : AES-Tiefenprofil einer 15 nm dicken Aluminiumoxidschicht auf massivem Aluminium.

Das Ergebnis zeigt Abb.36. Aufgetragen ist das Auger-Signal (Peak-to-Peak-Höhe) der Sauerstoff-, Aluminiumoxid- und Aluminiumlinie in Abhängigkeit der Sputterzeit.

Auffallend in Abb.36 ist das unterschiedliche Verhalten der Sauerstoff- und Oxidlinie gegenüber Abb.31. Vom Beginn der Messung an nehmen die Intensitäten der beiden Linien ab, bis sie ab etwa 90 Minuten Sputterzeit den erwarteten Verlauf wie in Abb.31 aufweisen. Die Metallinie dagegen verhält sich von Beginn an, wie man es nach den Ergebnissen bei der Photoelektronenspektroskopie erwarten würde. Daher wurden wieder relative Schichtdicken mit Hilfe von Gleichung (20) und den Meßergebnissen für die Metallinie zu verschiedenen Sputterzeiten bestimmt. Das Ergebnis ist in Abb.37 dargestellt. Die Gerade fällt zunächst steiler ab als

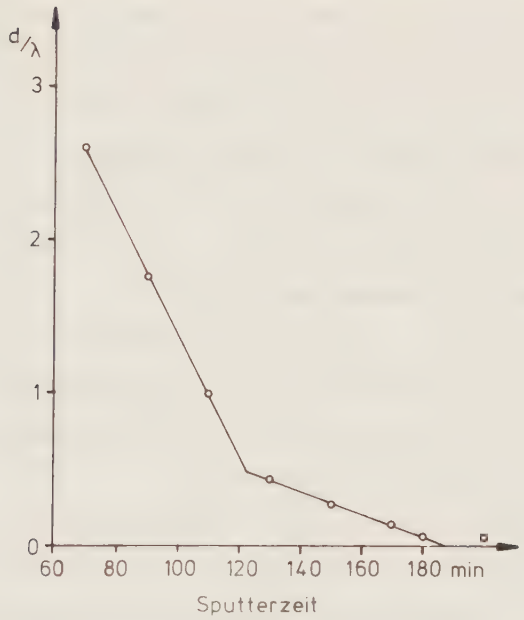


Abb.37 : Relative Schichtdicke d/λ zu verschiedenen Zeiten bei der Aufnahme eines Tiefenprofils mittels AES.

in Abb.32, was auf die höhere Sputterrate bei kleinerem Rasterfeld zurückzuführen ist. Nach ca. 120 Minuten Sputterzeit weist sie wieder einen Knick auf und fällt anschließend wieder linear ab. Oberhalb einer Sputterzeit von 170 Minuten weicht auch dieser Teil von der Linearität ab. D.h., das Verhalten der Metallinie steht in völligem Einklang mit dem Ergebnis der Photoelektronenspektroskopie. Als I_{met_∞} wurde der Mittelwert der Meßergebnisse bei einer Sputterzeit von 230 und 240 Minuten genommen.

Der wesentliche Unterschied der Tiefenprofile von Abb.36 im Vergleich zu Abb.31 (PES) liegt im starken Abfall der Al_{ox}- und O_{ox}-LInie vor Erreichen der Übergangszone Oxid/Metall, d.h. für Sputterzeiten <90 Minuten. Zwar ist auch in Abb.31 ein flacher Abfall angedeutet, jedoch könnte man dies noch auf die Meßunge-

nauigkeit zurückführen. Es wurden daher weitere AES-Untersuchungen vorgenommen, um den starken Abfall erklären zu können.

Mögliche Ursachen für diesen Effekt wären z.B. die Drift des Elektronenstroms; Reduktion des Oxids durch Ionen- oder Elektronenbeschuß; Implantation von Argonionen, die den prozentualen Anteil des Oxids verringert; Ätzrauhigkeiten, die die Emission der Auger-Elektronen durch Schattenwirkung reduzieren. Ein Anwachsen einer Kontaminationsschicht infolge des Elektronenbeschusses kann ausgeschlossen werden, da die Intensität der Kohlenstoff KLL-Linie während der ersten Minuten des Ionenbeschusses abnahm und dann nicht mehr nachgewiesen werden konnte.

Eine Reduktion infolge des Ionenbeschusses müßte sich bei dem PES-Tiefenprofil in Abb.31 in gleicher Weise zeigen und kann daher auch nicht die Ursache für den Abfall sein. Außerdem müßte dann der bevorzugte Abbau von Sauerstoff in Abb.39 zu einer entsprechenden Steigerung der Sekundärionenintensität von O^- führen, was nicht der Fall ist.

Abb.38 zeigt die Ergebnisse einiger weiterer Versuche. Zunächst wurde das Driftverhalten der Quelle untersucht, um ausschließen zu können, daß die beobachteten Effekte durch das Wandern des Elektronenstrahls auf der Oberfläche der Probe bei Einschalten der Quelle herrühren. Dazu wurde auf einer Kupferunterlage eine Kreisfläche von 1 mm Durchmesser mit Silber bedampft. Nach dreistündigem Betrieb wurde die Elektronenquelle auf maximales Silbersignal justiert und anschließend abgeschaltet. Dieses Signal wurde als I_{max} angesehen. Nach fünfstündiger Pause wurde das Auger-Signal I des Silbers in Abhängigkeit von der Betriebsdauer ohne weitere Justierung der Quelle aufgenommen, wobei in Abb.38 a das Verhältnis I/I_{max} aufgetragen ist. Es zeigte sich,

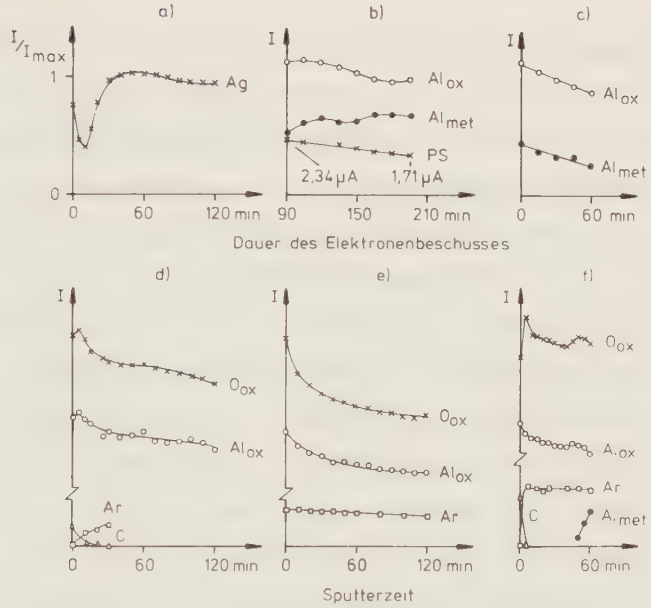


Abb.38 : Zeitliche Verläufe der Auger-Signale bei alleinigem Beschuß der Probenoberfläche mit Elektronen (a÷c) und bei der Aufnahme von Tiefenprofilen (d÷f).

daß die Quelle nach einer Betriebsdauer von ca. 90 Minuten innerhalb der Meßgenauigkeit reproduzierbare Ergebnisse liefert. Die Quelle wurde daher bei allen Messungen 90 Minuten vor Versuchsbeginn eingeschaltet.

Abb.38 b÷f zeigt typische zeitliche Abhängigkeiten der Auger-Signale von anodisch oxidierten Aluminiumoxidschichten. Die Schichtdicke betrug bei Abb.38 b und c einige nm, bei d und e 50 ÷ 60 nm und bei f 20 nm. In Abb.38 b ist außerdem noch der Verlauf des Probenstroms (PS) aufgezeichnet.

In Abb.38 b ist die Änderung des Auger-Signals und des Probenstroms aufgetragen, nachdem die Aluminiumoxidoberfläche bereits 90 Minuten mit Elektronen beschossen wurde. Nach 90 Minuten steigt die Intensität der Metallinie immer noch an, während die der Oxid-

linie abfällt. Dies ist wohl auf eine Reduktion des Aluminiumoxids zurückzuführen, die geringe Steigung erklärt aber nicht den starken Abfall in Abb.36. Auch müßte dann ein entsprechend starker Anstieg der Al_{met}-Linie beobachtet werden.

Bei dem in Abb.36 beschriebenen Tiefenprofil mußte die Elektronenquelle nach jeder Messung ausgeschaltet werden, um die Aufnahme von SIMS-Spektren durchführen zu können. Aus diesem Grunde wurde die Probe der Abb.38 b mit Elektronen beschossen, aber nach der Aufnahme der Auger-Spektren die Quelle für 15 Minuten ausgeschaltet. Das Ergebnis zeigt Abb.38 c. Hier ist nun ein deutlicher, linearer Abfall des Signals zu erkennen, der jedoch ebenfalls nicht so stark ausgeprägt ist, wie der zwischen 20 und 100 Minuten in Abb.36. Hier wäre eine mögliche Ursache für den Verlauf der Oxid- und Sauerstofflinie in Abb.36 zu finden, aber nicht für den normalen Verlauf der Metallinie in jener Abbildung, da in Abb.38 c die Metallinie ebenfalls stark abfällt. Um auch diese Drift auszuschließen, wurde die Elektronenquelle bei weiteren Experimenten immer eingeschaltet gelassen.

Die Abb.38 d÷f zeigen nun Anfänge von Tiefenprofilen von ungereinigten und einer durch Ionenbeschuß gereinigten Aluminiumoberfläche, wie sie typischerweise bei allen durchgeführten Messungen von Tiefenprofilen mittels der Auger-Elektronenspektroskopie auftraten.

Während der ersten 60 ÷ 90 Minuten der Aufnahme eines Tiefenprofils fallen die Intensitäten der Oxid- und Sauerstofflinie mehr oder weniger steil ab, um dann bei dicken Schichten ($d > 30$ nm) nach 120 ÷ 160 Minuten einem konstanten Wert zuzustreben. Könnte man den in Abb.38 d auftretenden Abfall noch durch die Implantation von Argon in den Festkörper erklären, so zeigt Abb.38 e, daß der

Abfall der Al_{ox}- und O_{ox}-Linie nicht mit einem entsprechenden Anstieg der Ar-Linie korreliert.

Als letzter Parameter wurde nun der Strom der Primärelektronen um den Faktor 2, d.h. der gemessene Emissionsstrom auf 7,5 µA gesenkt. Ebenfalls stand in der Zwischenzeit eine Präparationskammer mit Probenschleuse am Meßstand zur Verfügung, die eine eigene Sputterionenquelle besitzt. Diese Quelle hat eine wesentlich höhere Stromdichte als die bisher benützte Ionenquelle und wurde zur Aufnahme der letzten Tiefenprofile verwendet. Auch hier fällt die Oxidlinie von Beginn der Messung an ab (Abb.38 f), obwohl Verunreinigungen von Kohlenstoff bereits während der ersten 5 Minuten abgetragen wurden. Die Sauerstofflinie wächst daher innerhalb der ersten 5 Minuten an, fällt dann aber ebenfalls ab. Die Intensität der Ar-Linie ist hier zunächst Null und steigt sehr schnell auf ihren bis 60 Minuten konstanten Wert. Auch hier ist kein Zusammenhang zwischen der Intensität der Argonlinie und dem Abfall der anderen Linien zu finden.

Die Abb.38 d÷f zeigen die Schwierigkeit, die für die Auswertung von Tiefenprofilen mittels der Auger-Elektronenspektroskopie wichtige Größe I_{ox} zu bestimmen, da diese Größe sowohl in Gleichung (19) als auch in Gleichung (23) benötigt wird. Weitere Experimente zeigten, daß auch die Intensität I_{met} nur mit Vorbehalten bestimmbar ist. So gelang es nicht, in eindeutiger Weise $I_{ox_\infty}/I_{met_\infty}$ zu bestimmen.

Tiefenprofile an Aluminiumoxidschichten mittels AES wurden bereits verschiedentlich aufgenommen [38;91;98÷103]. In den dort abgebildeten Tiefenprofilen ist zum Teil ebenfalls der hier beobachtete starke Abfall der Al_{ox}- und O_{ox}-Linie zu finden, jedoch wird in den meisten Arbeiten dies nicht ausführlich diskutiert. Nur Sun u.a. [91] führen ihn auf Rauhigkeiten zurück, die durch den Ätz-

ionenbeschuß hervorgerufen werden und die Emission von Augerelektronen behindern, während andere Autoren nur sehr allgemein auf Schwierigkeiten bei der Aufnahme von Tiefenprofilen bei Aluminiumoxid mittels der Auger-Elektronenspektroskopie hinweisen [38;100÷102]. Führt man den Abfall tatsächlich auf Ätzrauhigkeiten zurück, so bleibt allerdings die Frage, warum die Emission von Photoelektronen und Sekundärionen nicht in gleicher Weise herabgesetzt wird. Durch unsere Untersuchungen konnte zwar eine Reihe naheliegender Ursachen für den Abfall der Al_{ox}- und O_{ox}-Linie ausgeschlossen werden, jedoch bietet sich keine einfache Erklärung aller experimenteller Befunde an.

9.2.3 Tiefenprofil mittels der Sekundärionen-Massenspektroskopie

Abb.39 zeigt den Verlauf der O^--Linie des negativen Sekundärionenspektrums. Die Messungen wurden in situ zu den Auger-Spektren aufgenommen, deren Ergebnisse in Abb.36 dargestellt sind. Vergleicht man die Kurve mit denen der Oxid- und Sauerstofflinie in Abb.36, so sieht man, daß die O^--Linie etwas später abknickt (etwa bei 120 Minuten Sputterzeit) als die Kurven in Abb.36 (bei 100 Minuten). Dies ist auf die geringere Informationstiefe bei der Sekundärionen-Massenspektroskopie gegenüber der Photoelektronen- und Auger-Elektronenspektroskopie zurückzuführen. Weiterhin fällt der fast horizontale Verlauf dieser Kurve unterhalb einer Sputterzeit von 100 Minuten gegenüber dem starken Abfall der Kurven in Abb.36 auf.

Zahlreiche Tiefenprofile von Aluminiumoxidschichten mittels der Sekundärionen-Massenspektroskopie wurden im Rahmen einer Diplom-

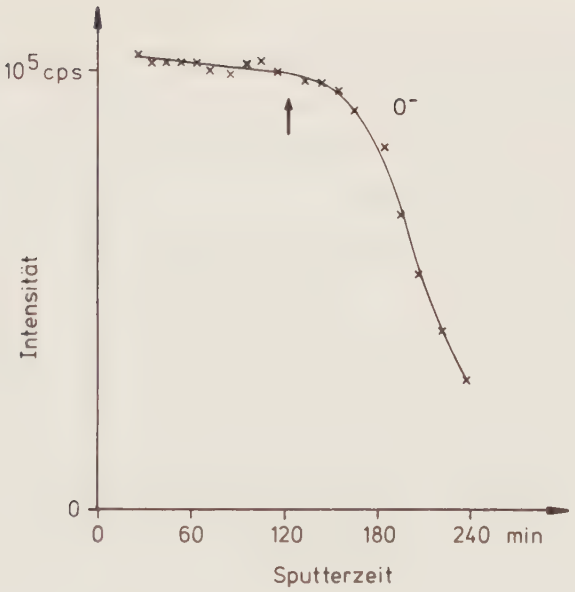


Abb.39 : Intensitätsverlauf der O^--Linie bei der Messung eines Tiefenprofils einer Aluminiumoxidschicht auf massivem Aluminium.

arbeit am hiesigen Institut [104] und auch in der vorliegenden Arbeit durchgeführt. Es ergaben sich dabei zwar unterschiedliche Verläufe für die einzelnen Masselinien in Abhängigkeit der Sputterzeit bei verschiedenen Proben, aber niemals ein solch starker Abfall der Intensität wie bei der Auger-Elektronenspektroskopie (Abb.36, Abb38 d÷f).

9.2.4 Diskussion der Ergebnisse bei den Tiefenprofilen

Es zeigt sich, das Tiefenprofile von Aluminiumoxidschichten mit der vorliegenden Apparatur grundsätzlich mit allen drei Ana-

lysenverfahren durchführbar sind. Allerdings sollte bei der Aufnahme mittels der Auger-Elektronenspektroskopie die Ausgangsdicke der Oxidschicht nicht kleiner als 20 nm sein, da es besonders bei der Bestimmung von I_{ox_∞} bei Schichtdicken unter 20 nm zu erheblichen Schwierigkeiten kommt.

Bei der Auger-Elektronenspektroskopie zeigte sich ferner, daß die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse schlechter war als bei der Photoelektronen- und Sekundärionen-Massenspektroskopie. So wurde nach 21-stündiger Pause nach Aufnahme des Tiefenprofils aus Abb.36 eine höhere Intensität der Al_{met}-Linie als nach Beendigung der Tiefenprofilmessung registriert, was zu der schon geschilderten Unsicherheit bei der Bestimmung der Werte für I_∞ führt. Bei dicken Oxidschichten dagegen ($d > 20$ nm) werden die Verhältnisse besser, da stabile, d.h. konstante Intensitäten über größere Meßbereiche erzielt werden. So änderte sich das Verhältnis $I_{ox_\infty}/I_{met_\infty}$ in Richtung des Wertes von Chang [38] mit wachsender Oxiddicke, d.h., daß die gemessenen Kurven denen aus Abb.38 e glichen und als I_∞ die Intensitäten aus den horizontalen Verläufen der Kurven von der Al_{ox}- und Al_{met}-Linie genommen wurden.

Bei der Photoelektronenspektroskopie zeigte es sich, daß nach einer Pause von 96 Stunden die Intensitäten unverändert waren.

Zum Abschluß soll nochmals auf den in Abb.32 und 37 auftretenden Knick in den d/λ-Kurven eingegangen werden. Dieser Knick entspricht dem Übergang von anodisch oxidiertem zu elektrolytisch poliertem Aluminium. Wie bereits erwähnt, zeigen unterschiedliche Aluminiumoxide auch verschiedene Sputterraten, so daß der auftretende Knick auch durch unterschiedliche Sputterraten hervorgerufen werden kann. Es bleibt jedoch noch eine weitere Deutungsmöglichkeit: die elektrolytisch polierte Aluminiumoberfläche hat

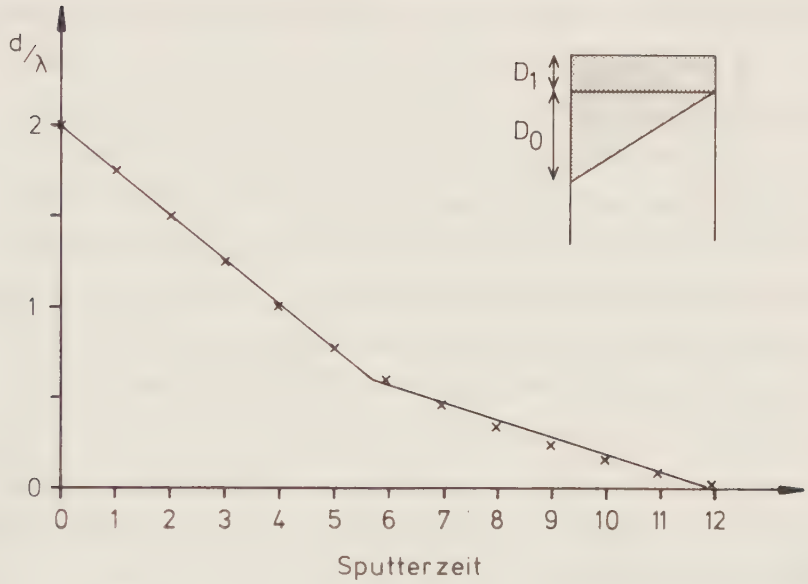


Abb.40 : Relative Schichtdicke d/λ bei einer Aluminiumprobe, deren Oxiddicke nicht einheitlich ist.

keine einheitliche Oxiddicke. Im folgenden soll dazu ein einfaches Modell diskutiert werden, nämlich daß bei einer ersten Oxidschicht alle Dicken zwischen 0 und D_o mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten. Außerdem werde darauf noch eine weitere Oxidschicht mit der einheitlichen Dicke D_1 gebildet, wobei die Sputterrate beider Schichten gleich sein soll.

Es zeigt sich, daß der Abbau dieser Schichten wieder mit den Gleichungen (23) und (26)÷(28) beschrieben werden kann, wobei für die untere Oxidschicht in den Gleichungen eine effektive Schichtdicke d_{eff} zu verwenden ist, wobei gilt:

$$d_{eff} = -\lambda \cdot \ln\frac{\lambda}{D_o} \cdot (1 - e^{-D_o/\lambda}) \qquad (29)$$

Abb.40 zeigt das d/λ-Diagramm für die Al_{ox}-Linie bzw. für das Verhältnis $R=I_{ox}/I_{met}$, das sich als Tiefenprofil dieser Modell-Schicht ergeben würde. Dabei wurde willkürlich $D_o = 2{,}5 \cdot \lambda_{ox}$ und $D_1 = \lambda_{ox}$ gesetzt bei einer Sputterrate von $0{,}25 \cdot \lambda_{ox}$/Zeiteinheit. Es ergibt sich, daß sich die Kurve wieder durch eine Gerade annähern läßt, die einen Knick aufweist, der einzig von der unterschiedlichen Schichtdicke der unteren Oxidschicht herrührt. Die Steigung der beiden annähernd linearen Kurven verhält sich in unserem Beispiel wie etwa 1:2,5. Damit ist gezeigt, daß sich das Auftreten eines Knicks im d/λ-Diagramm nicht nur durch unterschiedliche Sputterraten, sondern auch durch inhomogene Schichtdicken erklären läßt. Daß elektrolytisch polierte Oberflächen keine einheitliche Oxidschichtdicke besitzen, wurde auch in einer Untersuchung von Nioboxidschichten festgestellt [105], so daß in unserem Falle auch bei Aluminiumoxidschichten diese Möglichkeit in Erwägung gezogen werden muß. Ein weiterer Hinweis auf die Richtigkeit dieser Deutung ergibt sich aus dem Tiefenprofil der Sekundärionen nach Abb.39. Dort ist ein Pfeil eingezeichnet, wo im entsprechenden AES-Tiefenprofil nach Abb.37 der Knick auftritt. Wenn sich die Sputterrate um einen bestimmten Faktor reduzieren würde, müßte die Intensität aller Sekundärionen um denselben Faktor zurückgehen, da für die SIMS-Intensitäten gilt:

$$I_{SIMS} \sim \text{Sputterrate}$$

Da sich in Abb.39 keine entsprechende Abnahme (Faktor 2) feststellen läßt, kann man schließen, daß der Knick in erster Linie durch Inhomogenitäten der Oxidschichtdicke der elektrolytisch polierten Aluminiumunterlage verursacht wird.

9.3 Untersuchung unterschiedlich hergestellter Aluminiumoxide

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen am Aluminiumoxid wurden diese Oxide auf unterschiedliche Weise hergestellt. Da bekannt ist, daß Aluminiumoxid je nach Herstellungsart und Vorgeschichte noch unterschiedliche Anteile an Hydroxid enthalten kann, wurde versucht festzustellen, inwieweit sich die Photoelektronenlinien dieser Oxide unterscheiden.

Dazu wurden 6 Aluminiumoxidschichten auf verschiedene Weise präpariert.

Probe 1: durch anodische Oxidation

Probe 2: durch anodische Oxidation, anschließend wurde die Probe 1 Stunde bei 500°C reinem Sauerstoff ausgesetzt

Probe 3: durch anodische Oxidation, anschließend wurde die Probe 1 Stunde bei 500°C reinem Argon ausgesetzt

Probe 4: durch thermische Oxidation bei 400°C

Probe 5: die Probe wurde nur elektropoliert

Probe 6: die Probe wurde elektropoliert, anschließend wurde die Probe 30 Minuten in kochendes, destilliertes Wasser gelegt

Nach der Herstellung der Oxidschichten wurden die Spektren der Sauerstofflinie der einzelnen Proben aufgenommen und anschließend die Proben durch Ionenätzen gereinigt. Daraufhin wurden die Spektren nochmals registriert. Tabelle IX zeigt die Ergebnisse der einzelnen Proben vor und nach dem Sputtern. Eingetragen sind die Lage der Linien im Photoelektronenspektrum und ihre Breiten bei 10 %, 50 % und 90 % der maximalen Peak-Höhe. Außerdem sind in Tabelle IX für die anodisch oxidierten Proben die Intensitäten angegeben, da alle drei Proben mit der gleichen Spannung von 14 V oxidiert wurden, was einer Schichtdicke von

ca. 20 nm entspricht. Die Intensitäten der Proben 4÷6 sind nicht eingetragen, da es sich um dünne Oxidschichten unterschiedlicher Dicke handelte und ihre Intensitäten nicht miteinander verglichen werden können.

Probe	E_{kin} (eV)	Intensität (willk. Einheiten)	Linienbreite (eV)		
vor dem Sputtern					
			10 %	50 %	90 %
1	721,0	8,80	5,16	2,66	1,00
2	720,8	11.95	4,90	2,33	0,83
3	720,7	8,90	5,00	2,33	1,00
4	720,5		5,00	2,40	0,93
5	721,4		4,92	2,58	1,25
6	719,0		5,33	3,16	1,50
nach dem Sputtern					
1÷3	720,7	12,1	4,50	2,16	0,83
4÷6	720,7		4,50	2,16	0,83

Tabelle IX

Man entnimmt der Tabelle IX, daß die Lage der Sauerstofflinie vor dem Sputtern bei den Proben 1÷5 um den Wert 721 eV schwankt und lediglich die Probe 6, welche 30 Minuten in destilliertem Wasser gekocht wurde, eine deutliche Abweichung von diesem Wert zeigt. Nach dem Sputtern nahm die Lage der Linien im Rahmen der Meßgenauigkeit für alle Proben denselben Wert von 720,7 ± 0,1 eV an.

Ein Vergleich der Intensitäten zeigt, daß die Proben 1 und 3 vor dem Sputtern die gleiche Intensität besaßen, die wesentlich geringer ist als nach dem Sputtern. Das bedeutet, daß sich auf

beiden Proben eine Kontaminationsschicht vergleichbarer Dicke vor dem Sputtern befand. Das einstündige Erhitzen der Probe 3 unter Argonatmosphäre bewirkt keine reinigende Wirkung der Probe. Anders verhält es sich bei der Probe 2. Ein Vergleich ihrer Intensitäten zeigt, daß durch das einstündige Erhitzen unter Sauerstoffatmosphäre die Probe nur noch eine geringe Verunreinigung durch Kontamination besitzt, da ihre Intensität nur im geringen Maße nach dem Sputtern anwächst. Nach dem Sputtern weisen alle drei Proben die gleiche Intensität auf.

Die Linienbreiten vor dem Sputtern sind für alle Proben größer als nach dem Sputtern. Während jedoch vor dem Sputtern bei den Proben 2÷5 die Werte etwa dieselben sind, besitzt die in destilliertem Wasser gekochte Probe 6 und die anodisch oxidierte Probe 1 deutlich breitere Kurven. Dies trifft besonders für Probe 6 zu, woraus zu schließen ist, daß die Behandlung der Proben mit Wasser, z.B. bei der Reinigung im Ultraschallbad, zu einer Verbreiterung der Sauerstofflinie führt. Da die Proben nach dem Ionenätzen alle die gleiche Linienform besitzen, muß diese Verbreiterung der Linien ihre Ursache in der Anwesenheit von Sauerstoff auf der Oberfläche oder in den oberen Atomlagen der Proben haben, der nicht in Form von Al_2O_3 gebunden ist.

Um die Änderung der Linienform zu verdeutlichen, ist in Abb.41 die Sauerstofflinie zu verschiedenen Zeiten bei der Aufnahme eines Tiefenprofils von thermisch oxidiertem Aluminium dargestellt. Die erste Kurve zeigt die Sauerstofflinie nach dem Elektropolieren, d.h. vor der thermischen Oxidation, die zweite nach der thermischen Oxidation, die dritte nach 5 und die vierte nach 25 Minuten Sputterzeit. Das Anwachsen der Intensität von Kurve 1 zu Kurve 2 ist durch den Aufbau der Oxidschicht auf der Probe erklärt, die Abnahme der Intensität mit Dauer der Sputterzeit durch das

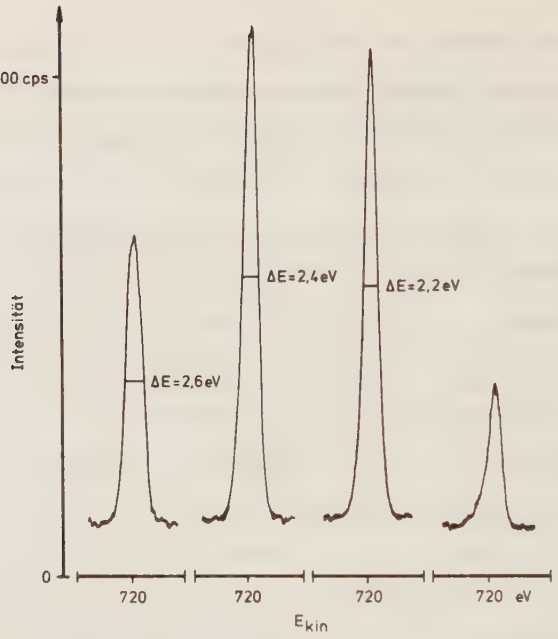


Abb.41 : Das Spektrum der O 1s-Linie nach unterschiedlicher Probenbehandlung.

Abtragen der Oxidschicht. Man erkennt deutlich die unterschiedlichen Linienbreiten. Ferner zeigt sich, daß mit Abnahme der Oxiddicke die Sauerstofflinie immer asymmetrischer wird. Abb.41 verdeutlicht die Schwierigkeit, bei der Sauerstofflinie überhaupt von einer einheitlichen Linienform bei ein und derselben Probe zu sprechen. Die in den vorangegangenen Kapiteln angegebenen Werte bezüglich der Sauerstoff 1s-LInie beziehen sich auf die Kurvenform der in Abb.41 dargestellten dritten Kurve, d.h. nach Absputtern der Kontaminationsschicht. Wie bereits in Kapitel 6.5 und 9.1.2 erwähnt, läßt sich die Linienform dieser O 1s-Linie rechnerisch am genauesten anpassen, wenn für die natürliche Linienform statt einer Lorentz-Kurve eine Gauß-Verteilung angenommen wird. Dies wurde auch von Pitton u.a. [106] gefunden und

im wesentlichen auf die Anregung von Schwingungszuständen der Sauerstoffatome zurückgeführt. Die Zunahme der Asymmetrie bei Erreichen der Grenzschicht Oxid/Metall (Kurve 4) könnte durch das Vorhandensein von Sauerstoff in der Grenzschicht erklärt werden, der nicht als Al_2O_3 gebunden ist, sondern z.B. als Al_2O_x vorliegt. In diesem Fall würde die auftretende Asymmetrie durch die Überlagerung von Sauerstofflinien unterschiedlicher chemical shift erklärt werden.

Bei der Messung der Sauerstofflinie zu verschiedenen Sputterzeiten wurde auch die Al 2p-Linie registriert, um zu klären, ob auch bei thermisch oxidiertem Aluminium die Linie des Oxids mit Abnahme der Oxiddicke einen Sprung in der chemical shift aufweist, wie es in Kapitel 9.2 für anodisch oxidiertes Aluminium beschrieben wurde. Wie bereits erwähnt, besaß die thermisch oxidierte Aluminiumoxidschicht eine geringe Dicke, so daß beide Linien, die des Oxids und die des Metalls, im Spektrum auftraten. In Tabelle X ist die chemical shift ΔE der Oxidlinie zur Metalllinie zu verschiedenen Sputterzeiten eingetragen.

	Oxidation			
	thermisch		anodisch	
	ΔE	R	ΔE	R
vor der Oxidation	2,73 eV	0,806	2,73 eV	0,656
nach der Oxidation	3,33 eV	5,647	3,00 eV	10,214
Sputterzeit 5 min	3,33 eV	3,222	3,50 eV	9,182
10 min	3,20 eV	1,469	3,33 eV	3,461
15 min	2,86 eV	0,611	3,30 eV	1,375
20 min	2,73 eV	0,300	3,06 eV	0,555
25 min	2,73 eV	0,161	2,73 eV	0,258

Tabelle X

Zum Vergleich wurden die Werte einer anodisch oxidierten Probe ebenfalls in Tabelle X angegeben.

Man sieht in Tabelle X, daß bei beiden Oxidationsarten die chemical shift der Al 2p-Linie vor der Oxidation 2,73 eV betrug und nach der Oxidation einen Wert von 3,3 ÷ 3,5 eV annimmt. Dieser Abstand verringert sich mit der Sputterzeit, d.h. dem Abtragen der Oxidschicht, bis er wieder den ursprünglichen Wert annimmt. Zusätzlich ist in Tabelle X noch der Wert $R=I_{ox}/I_{met}$ zu den verschiedenen Zeitpunkten der Messungen angegeben, da er ein Maß für die Schichtdicke ist. Aus Tabelle X geht hervor, daß die ursprüngliche chemical shift von 2,73 eV bei beiden Proben bei etwas dünneren Oxiddicken erreicht wird, als die Ausgangsschicht vor der Oxidation besaß (im Falle der thermisch oxidierten Probe zwischen 10 und 15 Minuten, im anderen Falle zwischen 15 und 20 Minuten).

Dieser Sachverhalt verdeutlicht, daß auch ein Wert für die chemical shift bei Aluminium nur mit Vorbehalten angegeben werden kann. Bei unbehandeltem Aluminium, welches lediglich durch Lagerung an Luft eine dünne Oxidschicht besaß, wurde immer der Wert von ca. 2,7 eV gemessen, wie er auch in der Literatur für amorphes Aluminiumoxid angegeben wird.

Tabelle IX zeigt zwar vor der Ionenätzung etwas unterschiedliche Bindungsenergien der O 1s-Linie sowie unterschiedliche Halbwertsbreiten, jedoch lassen sich daraus über die Anteile von Hydroxiden keine Schlüsse ziehen. Pitton u.a. [106] sowie Evans u.a. [107] haben versucht, Aluminiumoxide bzw. Hydroxide verschiedener Herstellungsart nach ihren Photoelektronenlinien zu klassifizieren. Während Pitton eine Korrelation zwischen Bindungsenergie, Halbwertsbreite und Wassergehalt postuliert,

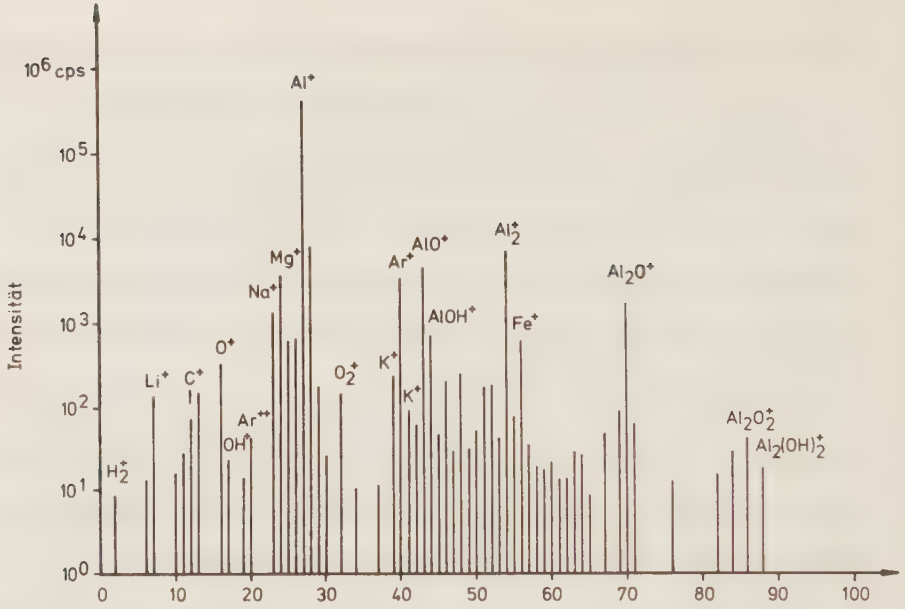
findet Evans wie bei unseren Messungen keinen solchen Zusammenhang. Bei unseren Untersuchungen hebt sich als einzige die in kochendem Wasser behandelte Probe an ihrer Oberfläche in ihrer Bindungsenergie und ihrer Halbwertsbreite deutlich von den übrigen Proben ab. Die Bindungsenergie liegt 1÷2 eV höher als bei den anderen Oxiden, was auf einen stärkeren Anteil von Hydroxid schließen läßt, da das Aluminiumhydroxid eine etwa 1 eV höhere Bindungsenergie zeigt als Al_2O_3 [108].

Da mittels der Photoelektronenspektroskopie ein eventuell unterschiedlicher Hydroxidgehalt der Proben nicht geklärt werden konnte, wurden von verschieden präparierten Aluminiumoxidschichten SIMS-Spektren aufgenommen und miteinander verglichen.

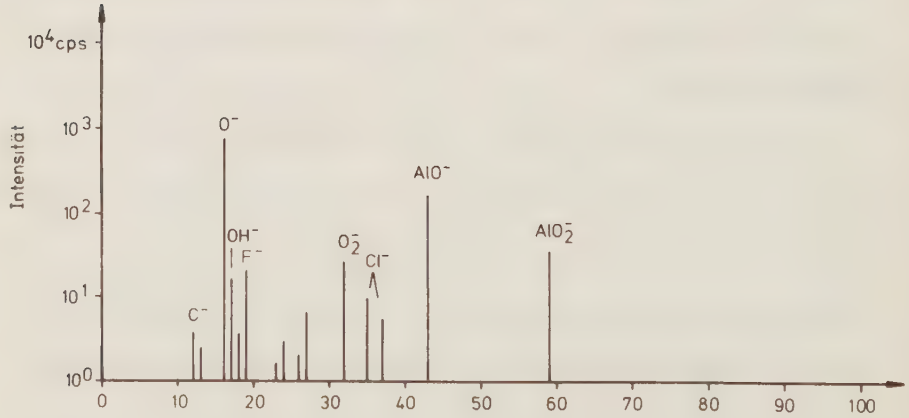
Bei den Abb.42÷44 handelt es sich um die positiven und negativen Sekundärionenspektren von verschiedenen Aluminiumoxidschichten. Aufgetragen ist in den Spektren die Intensität (log. Maßstab) der Linien in Abhängigkeit des Verhältnisses Massenzahl/Ladung.

Abb.42 zeigt die Spektren einer Oxidschicht (Probe 7), die durch Verdampfen von Aluminiumoxid im Hochvakuum hergestellt wurde, Abb.43 stellt die Spektren einer anodisch oxidierten Probe (Probe 1) und Abb.44 die Spektren der in destilliertem Wasser gekochten Probe (Probe 6) dar. Bei allen drei Proben handelt es sich um Spektren, die nach der Reinigung der Oberfläche durch Ionenätzen aufgenommen wurden.

Vergleicht man zunächst die positiven Spektren, so fällt einem der hohe Linienreichtum aller drei Spektren, besonders zwischen den Massen 50 und 70, auf. Dies hat unter anderem seine Ursache darin, daß es sich bei der Aufnahme der Spektren nicht vermeiden ließ, Teile des Probenhalters aus Edelstahl (z.B. Fe^+ mit Hauptisotop 56, Cr^+ mit Hauptisotop 52) mit zu messen, was



a)



b)

Abb.42 : SIMS-Spektrum einer aufgedampften 30 nm dicken Aluminiumoxidschicht.
a) positives Sekundärionenspektrum
b) negatives Sekundärionenspektrum

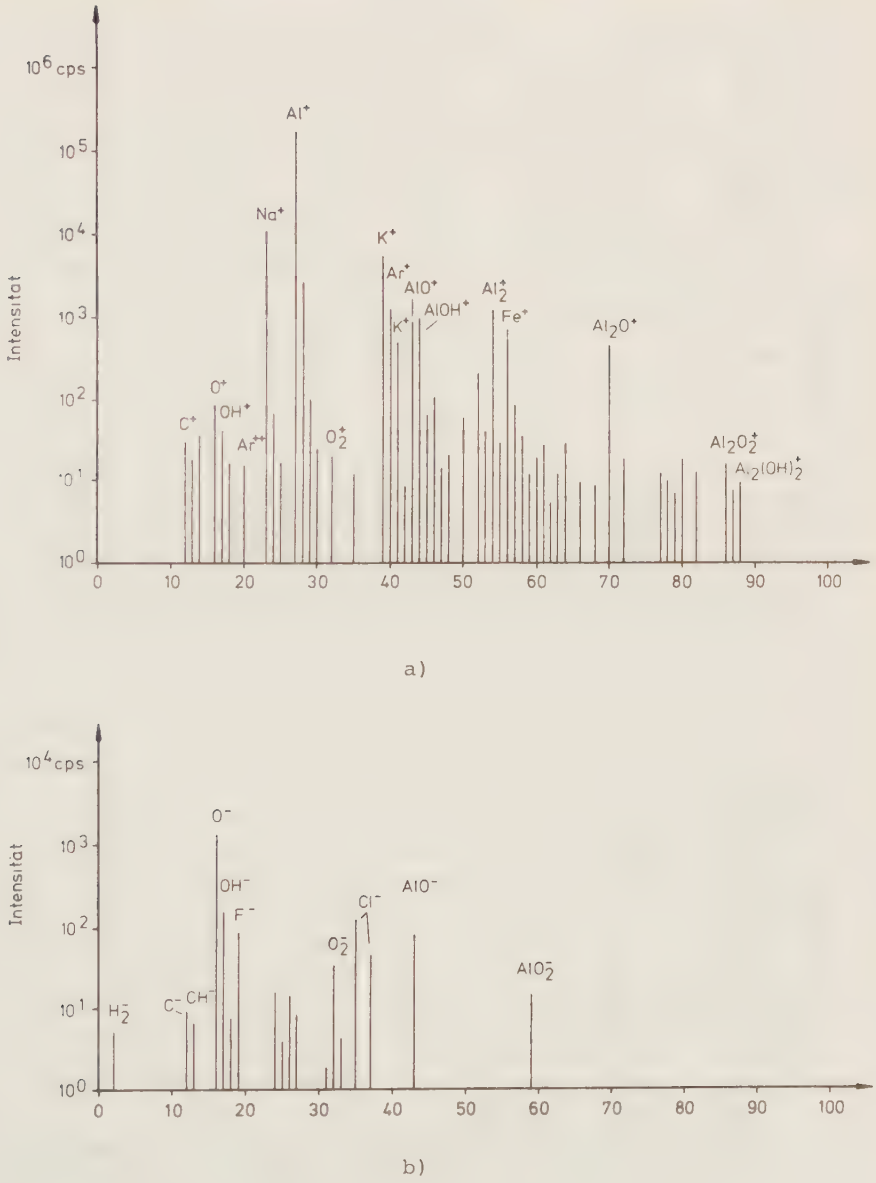
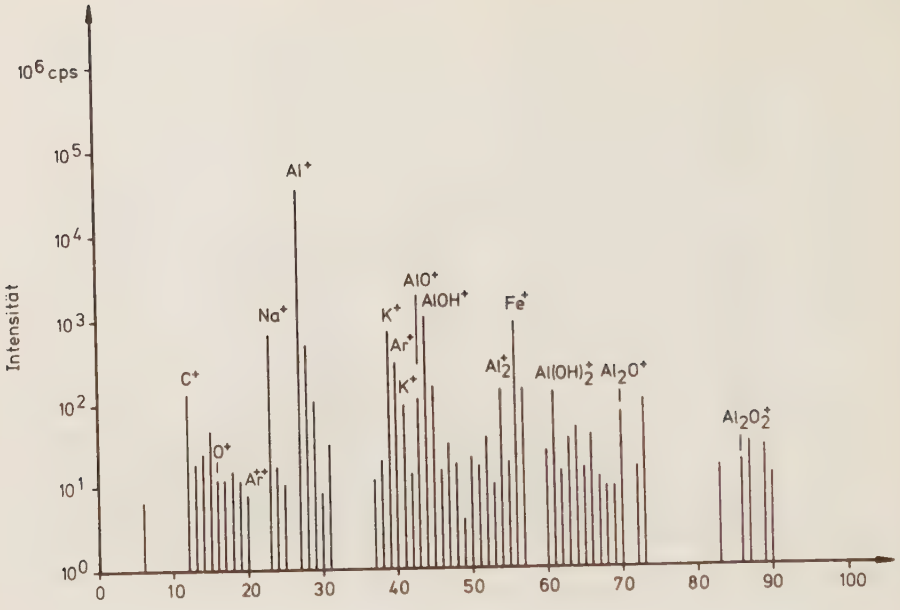
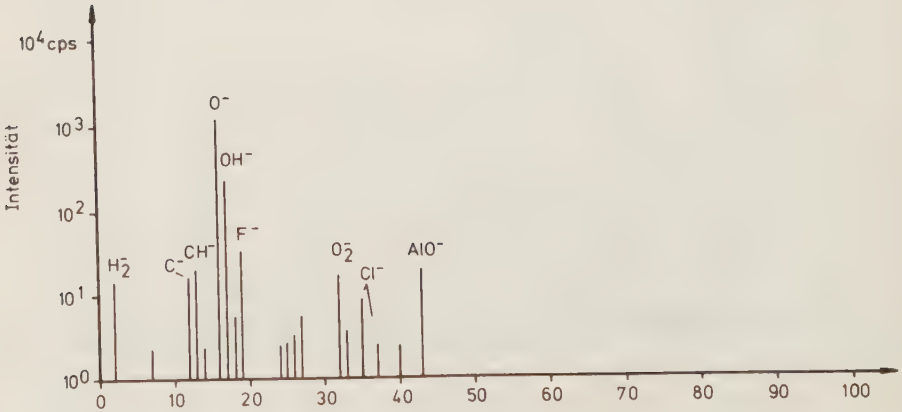


Abb.43 : SIMS-Spektrum einer anodisch oxidierten Aluminiumoberfläche.
a) positives Sekundärionenspektrum
b) negatives Sekundärionenspektrum



a)



b)

Abb.44 : SIMS-Spektren einer elektropolierten Aluminiumoberfläche, die in kochendes Wasser gelegt wurde.
a) positives Sekundärionenspektrum
b) negatives Sekundärionenspektrum

durch die Bauart des Probenhalters bedingt ist. Auch weisen alle drei Proben trotz des Ionenätzens noch Verunreinigungen von Kohlenwasserstoffen auf, was durch das Auftreten der Linien CH_n^+ dokumentiert wird. Zusätzlich zu diesen Verschmutzungen erkennt man im Spektrum der aufgedampften Schicht, daß noch weitere Verunreinigungen durch Lithium (Hauptisotop 7) und Magnesium (Hauptisotop 24) in der Probe 7 vorhanden sind gegenüber den beiden anderen Proben. Diese Verunreinigungen stammen vom Ausgangsmaterial, welches zur Präparation der Schicht verwendet wurde, wie weitere Untersuchungen ergaben.

Zu den Aluminiumlinien Al^+ und Al_2^+ treten in allen drei Spektren noch die Linien der Oxidionen AlO^+, Al_2O^+ und $Al_2O_2^+$ auf. Die stärkste Hydroxidlinie ist $AlOH^+$. Während die Hydroxidlinie von $Al(OH)_2^+$ in den beiden ersteren Spektren mit sehr geringer Intensität erscheint, tritt diese Linie bei der Probe 6 deutlich hervor, dagegen fehlt im Spektrum der letzteren Probe die Hydroxidlinie von $Al_2(OH)_2^+$. Auffällig ist das Verhalten der Oxidlinie AlO^+ und der Hydroxidlinie $AlOH^+$ in den drei Spektren. So nimmt das Verhältnis der Intensitäten $AlO^+/AlOH^+$ von der aufgedampften zur anodisch oxidierten Probe hin ab, um nochmals stark bei der mit kochendem Wasser behandelten Probe abzufallen.

In Tabelle XI sind die Verhältnisse der Metallinien Al^+/Al_2^+ und der Oxidlinien AlO^+/Al_2O^+ sowie das Verhältnis der Oxid- zur Hydroxidlinie $AlO^+/AlOH^+$ eingetragen.

Man sieht in Tabelle XI, daß ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der Masselinien und der Präparationsart der Proben besteht. Besonders das Verhältnis der Oxidionen zu den Hydroxidionen weist auf einen verstärkten Einbau von Hydroxiden in die Oxidschicht hin, je intensiver die Probe der Behandlung mit Wasser ausgesetzt ist.

	Probe 7	Probe 1	Probe 6
Al^+/Al_2^+	81,23	207,36	426,38
AlO^+/Al_2O^+	2,74	2,05	1,54
$AlO^+/AlOH^+$	7,00	1,00	0,09
OH^-/O^-	0,02	0,10	0,35

Tabelle XI

Ein Vergleich der negativen Spektren zeigt, daß auch hier deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Proben zu beobachten sind. Die Linie des Wasserstoffs (H_2^-) tritt nur bei der anodisch oxidierten und der mit kochendem Wasser behandelten Probe auf. Weiterhin sieht man, daß die durch die anodische Oxidation hergestellte Oxidschicht gegenüber den anderen beiden Proben starke Verunreinigungen an Halogeniden (F^-, Cl^-) aufweist. Dies entspricht dem Ergebnis von SIMS-Untersuchungen [109], die an unterschiedlich hergestelltem SiO_2 durchgeführt wurden, wobei ebenfalls anodisch oxidierte Schichten stärkere Verunreinigungen an Halogenen aus dem Elektrolytbad aufwiesen. Die dort gemachte Beobachtung, daß bei anodisch oxidiertem SiO_2 besonders wenig Alkalimetalle (Na^+, K^+) auftreten, konnte hier am Al_2O_3 nicht bestätigt werden.

Während bei der aufgedampften und anodisch oxidierten Schicht die Oxidlinien AlO^- und AlO_2^- gemessen wurden, konnte die letztere Linie bei der mit Wasser behandelten Probe nicht registriert werden. Das Nichtauftreten der Oxidlinie AlO_2^- konnte durch weitere Messungen an Proben, die auf die gleiche Art und Weise präpariert wurden, bestätigt werden.

Desweiteren ist in den Spektren zu erkennen, daß die Hydroxidlinie OH^- im Verhältnis zu der Sauerstofflinie von Abb.42 zu

Abb.44 hin zunimmt. Das Verhältnis OH^-/O^- ist in Tabelle XI eingetragen.

Die SIMS-Untersuchungen belegen deutlich, daß der Hydroxidanteil der drei untersuchten Proben anhand einzelner Masselinien nachgewiesen werden kann und sehr unterschiedlich ist, d.h. dieses Analysenverfahren erlaubt hier deutlichere Aussagen als die Photoelektronenspektroskopie.

9.4 Oxidation von Aluminium an Luft

Als eine weitere Möglichkeit, eine dünne Oxidschicht auf Aluminium herzustellen, bietet sich die Oxidation der Aluminiumproben durch Lagern an Luft an. Es sollte geklärt werden, welche Oxiddicke sich in Abhängigkeit von der Lagerzeit gebildet hat.

Die Oxidation von Aluminium an Luft bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur wurde bereits mehrfach untersucht [54;110÷114] wobei PES-Messungen in diesem Druckbereich bisher noch nicht vorliegen. Es ist bekannt, daß eine Aluminiumoberfläche sehr rasch bis zu einer Dicke von 1÷2 nm oxidiert. Diese dünne Oxidschicht bewirkt, daß die weitere Oxidation nur noch sehr langsam fortschreitet, was die bekannte Korrosionsfestigkeit von Aluminium zur Folge hat. Um dieses Wachstum zu bestimmen, wurden mehrere Aluminiumproben wie üblich elektrolytisch poliert, an Luft gelagert und in größeren Zeitabständen ihre Oxiddicke mittels der Al 2p-Linie entsprechend Gleichung (23) bestimmt. Da für die Anwendung dieser Gleichung vorhandene Kontaminationsschichten keine Rolle spielen, konnten die Messungen ohne vorheriges Ionenreinigen erfolgen, so daß durch den kurzen Aufenthalt (wenige Minuten) im Meßrezipienten das Oxidwachstum

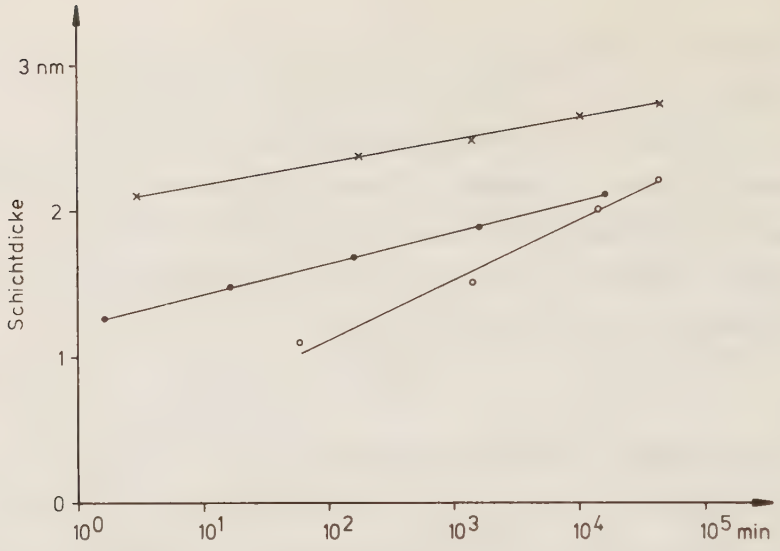


Abb.45 : Anwachsen der Schichtdicke bei Aluminiumoxid bei Lagerung an Luft. Die Kreuze geben eigene Ergebnisse, die Kreise die Ergebnisse von Berning [112] und die Punkte die von Boggio und Plumb [113] wieder.

nicht wesentlich unterbrochen wurde. Das Ergebnis einer Probe ist in Abb.45 dargestellt. Dabei ist die Oxiddicke über dem Logarithmus der Lagerzeit aufgetragen. Außerdem sind noch die Ergebnisse zweier anderer Untersuchungen [112;113] eingetragen, wobei die Schichtdicke ellipsometrisch bzw. über das optische Reflexionsvermögen bestimmt wurde. In allen Fällen lassen sich die Meßkurven durch ein logarithmisches Wachstumgesetz, d.h. bei dieser Darstellung durch eine Gerade, annähern. Bei den beiden anderen Autoren wurden frisch aufgedampfte Aluminiumschichten verwendet, so daß die Anfangswerte niedriger liegen als bei unseren elektrolytisch polierten Proben. In unserem Falle wächst die Oxidschicht von anfänglich 2,1 nm innerhalb eines Monats auf 2,7 nm und nach einem weiteren Monat auf 2,8 nm.

Der Einfluß der Luftfeuchtigkeit wurde hierbei nicht besonders berücksichtigt, doch ist bekannt, daß Feuchtigkeit das Oxidwachstum beeinflußt. So wurden von Hall [110] in feuchtem Sauerstoff Schichtdicken gemessen, die jeweils um 1 nm dicker waren als die in trockenem Sauerstoff gelagerten Proben. Die Untersuchung der weiteren Proben ergab, daß die Ausgangsdicke infolge des elektrolytischen Polierens etwa zwischen 1,5 und 2,5 nm schwankte, so daß in jedem Einzelfall eine Schichtdickenbestimmung erforderlich ist.

Insgesamt ergibt sich, daß auch bei längerem Lagern an Luft keine größeren Schichtdicken als 3...4 nm erzielt werden können.

10. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Ultrahochvakuum-Oberflächenanalysensystem aufgebaut, mit dem Untersuchungen von Festkörperoberflächen mittels der Photoelektronenspektroskopie (XPS), der Auger-Elektronenspektroskopie (AES) sowie der Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) durchgeführt werden können, wobei der Schwerpunkt der hier dargestellten Untersuchungen auf dem Gebiet der Photoelektronenspektroskopie liegt. Zum Aufbau wurden im wesentlichen kommerzielle Komponenten verwendet. Mit der Apparatur lassen sich Untersuchungen bei einem Druck kleiner 10^{-9} mbar durchführen. Durch den Einbau der Probenschleuse ist ein Probenwechsel innerhalb weniger Minuten möglich.

Als Energieanalysator für die Photo- und Auger-Elektronen wird das Halbkugelspektrometer EA 10 der Firma Leybold-Heraeus verwendet. Da über dieses Spektrometer bisher noch keine ausreichenden Angaben in der Literatur zu finden sind, wurden zunächst die wichtigsten Kenngrößen des Gerätes experimentell bestimmt: die Energieauflösung ($E_T/\Delta E=147$) und die Transmission T in Abhängigkeit der Elektronenenergie E_{kin}.
Da das Spektrometer zur Erhöhung der Auflösung mit einer Verzögerungsoptik versehen ist, müssen bei der Transmission T des Spektrometers zwei Betriebsarten unterschieden werden, konstante Transmissionsenergie E_T bei variabler Verzögerung und konstante Verzögerung B bei variabler Transmissionsenergie. Im ersten Fall ergab sich die Transmission bei unserem Gerät zu $T \sim E_T^2/E_{kin}$, im Falle konstanter Verzögerung zu $T \sim E_{kin}/B^2$.

Es wurden quantitative XPS-Untersuchungen an mehreren Elementen (C, Al, Si, Ag, Au) sowie an Siliziumoxid und Aluminiumoxid durchgeführt. Dabei wurden die gemessenen Intensitäten mit

theoretischen Werten verglichen, wobei im Mittel eine Abweichung von 15 % auftrat, was den Erfahrungen entspricht, die bisher mit anderen Spektrometern gewonnen wurden. Die größte Unsicherheit bei der quantitativen XPS-Analyse stellen derzeit noch die ungenaue Kenntnis der mittleren freien Weglängen für inelastische Elektronenstreuung und der Photoionisationsquerschnitte dar, sowie die Unsicherheit in der Bestimmung der sogenannten intrinsischen Intensität in den Photoelektronenspektren.

Zur genaueren Intensitätsbestimmung wurde die Form der Photoelektronenlinien und der Untergrund näher untersucht. Mit einem Rechenprogramm (PDP 11) wurde die experimentelle Linienform als Faltung der natürlichen Linienform des ionisierten Orbitals, der auslösenden Mg K_α-Strahlung (4 Linien) sowie der Spektrometerfunktion dargestellt. Es zeigte sich, daß letztere durch eine Gauß-Funktion dargestellt werden kann. Damit konnte die gemessene Photoelektronenlinie auf einfache Weise berechnet und ihre Fläche (=Intensität) bestimmt werden. Mit Hilfe dieses Rechenprogramms gelang es, auch größere Energiebereiche (bis 100 eV) von Photoelektronenspektren einschließlich der Energieverlustlinien rechnerisch darzustellen. Dabei ergaben sich für die untersuchten Aluminium 2s- und 2p-Linien Werte für die natürlichen Linienbreiten, den Asymmetrieparameter sowie Aussagen über das Energieverlustspektrum von Aluminium und Aluminiumoxid. Es zeigte sich, daß die natürliche Linienform in fast allen Fällen durch eine Lorentz-Kurve bzw. Doniach-Šunjić-Kurve dargestellt werden kann. Nur für die Sauerstoff 1s-Linie bei SiO_2 und Al_2O_3 ergab sich bessere Übereinstimmung mit dem Experiment bei Annahme einer Gauß-Verteilung.

Im Zusammenhang mit anderen Arbeiten am Institut wurden vor allem Aluminium und Aluminiumoxide unterschiedlicher Herstellung

untersucht. Da die in der Literatur bisher vorliegenden Werte zu unsicher sind, wurde die mittlere freie Weglänge für inelastische Elektronenstreuung in Aluminiumoxid bestimmt (λ=2,2 nm für eine Elektronenenergie von 1180 eV). Dabei wurde für die anodische Oxidation von Aluminium der lineare Zusammenhang zwischen angelegter Spannung und Schichtdicke auch für kleinere Oxiddicken ($<$ 5 nm) bestätigt. Außerdem wurde eine Spannung in der Oxidschicht während der anodischen Oxidation von 0,9 V nachgewiesen.

Aufnahmen von Tiefenprofilen an Aluminiumoxidschichten mittels XPS ergaben eine sehr gute Übereinstimmung mit dem theoretisch zu erwartenden Verlauf und zeigten, daß mit der vorliegenden Apparatur auch Tiefenprofile von größeren Objektbereichen (3 x 9 mm) aufgenommen werden können. Der Einfluß der Informationstiefe auf die Tiefenauflösung wurde experimentell bestimmt, wobei sich übereinstimmende Werte für λ ergaben. Es wurden Eichkurven für die Dickenbestimmung von Aluminiumoxid auf Aluminium für kleine Schichtdicken ($\leq$ 7 nm) erstellt. Bei der Aufnahme von Tiefenprofilen mittels AES ergab sich eine schlechtere Anpassung an den theoretisch zu erwartenden Verlauf als bei XPS, deren mögliche Ursachen diskutiert wurden.

Aluminiumoxide unterschiedlicher Herstellung zeigen verschiedene Sputterraten. An ihrer Oberfläche treten Unterschiede in der Linienform der Sauerstoff 1s-Linie sowie der chemischen Verschiebung der Aluminiumlinien auf. SIMS-Spektren dieser Proben ergaben deutliche Unterschiede der verschieden hergestellten Aluminiumoxide und zeigten für alle Verunreinigungen eine höhere Nachweisempfindlichkeit als XPS und AES.

Die Untersuchung der Oxidation von Aluminium an Luft ergab ein logarithmisches Wachstumsgesetz.

Ich danke Herrn Prof.Dr.K.H. Gaukler für die Anregung zu dieser Arbeit, für die ständige Unterstützung und für die wertvollen Diskussionen. Herrn Prof.Dr.G. Möllenstedt danke ich für die Durchsicht meiner Arbeit. Den Damen D. Adam und E. Schleich danke ich für die Unterstützung bei der Präparation der Proben sowie den Werkstätten des Institutes für die Hilfe beim Aufbau der Anlage.

11. Literaturverzeichnis

1 A.W. Czanderna, Methods of Surface Analysis
Elsevier, Amsterdam 1975

2 O. Brümmer et al., Handbuch Festkörperanalyse
Vieweg, Braunschweig 1980

3 H.G. Nöller et al., J. Electron Spectr. 5 (1974) 705

4 P.M.Th.M. van Attekum u. J.M. Trooster
J. Electron Spectr. 18 (1980) 135

5 H. Schillalies, Konzept einer SIMS-Apparatur ...
Firmenschrift, Leybold-Heraeus GmbH 1975

6 M.A: Blochin, Physik der Röntgenstrahlen
VEB Verlag Technik, Berlin 1957

7 K.D. Sevier, Low Energy Electron Spectrometry
Wiley, New York 1972

8 D.R. Penn, J. Electron Spectr. 9 (1976) 29

9 S. Evans et al., J. Phys. C 10 (1977) 2483

10 M.P. Seah u. W.A. Dench, Surf. Interface Anal. 1 (1979) 2

11 L.E. Davis et al., Handbook of Auger Electron Spectroscopy
Physical Electronics Industries 1976

12 K. Siegbahn et al., ESCA Nova Acta Regiae Societatis
Scientarium Upsaliensis Ser.IV 20 (1967)

13 I.A. Carlson, Surf. Interface Anal. 4 (1982) 125

14 M.P. Seah, Surf. Interface Anal. 2 (1980) 222

15 J.H. Scofield, J. Electron Spectr. 8 (1976) 129

16 C.D. Wagner et al., Surf. Interface Anal. 3 (1981) 211

17 S. Evans et al., J. Electron Spectr. 14 (1978) 341

18 V.I. Nefedov u. V.G. Yarzhemsky, Phys. Scr. 16 (1977) 291

19 R.F. Reilman et al., J. Electron Spectr. 8 (1976) 389

20 C.J. Powell, Surf. Sci. 44 (1974) 29

21 J. Szajman u. R.C.G. Leckey, J. Electron Spectr. 23 (1981) 83

22 J.C. Ashley u. C.J. Tung, Surf. Interface Anal. 4 (1982) 52

23 C.D. Wagner et al., Surf. Interface Anal. 2 (1980) 53

24 O.A. Baschenko u. V.I. Nefedov, J. Electron Spectr. 17 (1979) 405

25 O.A. Baschenko u. V.I. Nefedov, J. Electron Spectr. 27 (1982) 109

26 J. Ferron et al., Surf. Sci. 123 (1982) 239

27 J. Brunner u. H. Zogg, J. Electron Spectr. 5 (1974) 911

28 B.L. Henke, Phys. Rev. A 6 (1972) 94

29 Y. Bear et al., Solid State Comm. 8 (1970) 1479

30 M. Klasson et al., Phys. Scripta 5 (1972) 93

31 M.F. Ebel u. W. Liebl, J. Electron Spectr. 19 (1979) 463

32 R. Flitsch u. S.I. Raider, J. Vac. Sci. Technol. 12 (1975) 305

33 M. Klasson et al., J. Electron Spectr. 3 (1974) 427

34 A. Ishizaka et al., Surf. Sci. 84 (1979) 355

35 J.M. Hill et al., Chem. Phys. Lett. 44 (1976) 325

36 G. Leonhardt u. H.J. Bilz, Kristall Tech. 10 (1975) K 35

37 T. Hattori u. T. Nishima, Surf. Sci. 86 (1979) 555

38 C.C. Chang u. D.M. Boulin, Surf. Sci. 69 (1977) 385

39 C.R. Helms et al., J. Appl. Phys. 50 (1979) 7007

40 P. Cadman et al., J. Electron Spectr. 13 (1978) 1

41 W.I. Zaporojtschenko et al., Isv. Akad. nauk. Ser. fiz. 43 (1979) 1919

42 J. Kwo et al., Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 675

43 F.L. Battye et al., Phys. Rev. B 9 (1974) 2887

44 R. Schmid, Dissertation 1981, Tübingen

45 C.R. Brundle, J. Vac. Sci. Technol. 11 (1974) 212

46 J.C. Tracy, J. Vac. Sci. Technol. 11 (1974) 280

47 J.W. Diggle et al., Chem. Rev. 69 (1969) 365

48 J.C. Großkreutz u. G.G. Shaw, J. Appl. Phys. 35 (1964) 2195

49 J.C. Großkreutz, J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 1232

50 H. Birey, J. Appl. Phys. 50 (1979) 2906

51 L.D. Zekovic et al., Appl. Surf. Sci. 11/12 (1982) 90

52 G. Hass, J. Opt. Soc. Amer. 39 (1949) 532

53 N.F. Mott, Trans. Faraday Soc. 43 (1947) 429
N. Cabrera u. N.F. Mott, Rep. Prog. Phys. 12 (1948) 163

54 S.R. Pollack u. C.E. Morris, J. Appl. Phys. 35 (1964) 1503

55 S.R. Pollack u. C.E. Morris, Trans. Metall Soc. AIME 233 (1965) 497

56 T.A. Shankoff et al., J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 467

57 Y.M. Cross u. J.E. Castle, J. Electron Spectr. 22 (1981) 53

58 J.E. Castle u. R.H. West, J. Electron Spectr. 19 (1980) 409

59 A.E. Hughes u. C.C. Phillips, Surf. Interface Anal. 4 (1982) 220

60 K. Richter und B. Peplinski, Surf. Interface Anal. 2 (1980) 161

61 H. Berthou u. C.K. Jörgensen, Anal. Chem. 47 (1975) 482

62 L.J. Brillson u. G.P. Caesar, Surf. Sci. 58 (1976) 457

63 C.D. Wagner, Anal. Chem. 44 (1972) 1050

64 M. Janghorbani et al., Anal. Chem. 47 (1975) 2200

65 P.C. Kemeny et al., Rev. Sci. Instr. 44 (1973) 1197

66 D.A. Shirley, Phys. Rev. B 5 (1972) 4709

67 C.J. Powell u. P.E. Larson, Appl. Surf. Sci. 1 (1978) 186

68 A.F. Carley u. M.W. Roberts, Proc. Roy. Soc. A 363 (1978) 403

69 T.E. Madey et al., J. Electron Spectr. 10 (1977) 359

70 S. Doniach u. M. Sunjić, J. Phys. C 3 (1970) 285

71 P.H. Citrin u. G.K. Wertheim, Phy. Rev. B 16 (1977) 4256

72 P.M.Th.M. van Attekum u. J.M. Trooster, J. Electron Spectr. 11 (1977) 363

73 N. Beatham u. A.F. Orchard, J. Electron Spectr. 9 (1976) 129

74 D. Achilles, Die Fourier-Transformation in der Signalverarbeitung. Springer, Berlin 1978

75 P. Steiner et al., Z. Phys. B 30 (1978) 129

76 H.D. Polaschegg, Appl. Phys. 9 (1976) 223

77 P.M.Th.M. van Attekum u. J.M. Trooster, Phys. Rev. 18 (1978) 3872

78 R.J. Baird et al., Surf. Sci. 72 (1978) 495

79 R.A. Pollack et al., J. Electron Spectr. 3 (1974) 381

80 K.H. Gaukler, Z. Phys. 196 (1966) 85

81 T.A. Carlson u. G.E. McGuire, J. Electron Spectr. 1 (1972/73) 161

82 W. Nisch u. C. Jönsson, EEM-Conf. (1979) Oberfl. 12/2

83 R.G. Musket et al., Appl. Surf. Sci. 10 (1982) 143

84 A. Barrie, Chem. Phys. Lett. 19 (1973) 109

85 C.D. Wagner et al., J. Vac. Sci. Technol. 21 (1982) 933

86 F. Pellerin et al., Surf. Sci. 102 (1981) 510

87 J. Daniels et al., Springer Tracts in Mod. Physics 54 (1970) 77

88 C. Benndorf et al., Surf. Sci. 67 (1977) 589

89 J.C. Fuggle et al., J. Electron Spectr. 9 (1976) 99

90 J.C. Ashley et al., IEEE Trans. Nucl. Sci. 22 (1975) 2533

91 T.S. Sun et al., Appl. Surf. Sci. 5 (1980) 406

92 A. Balzarotti u. A. Bianconi, Phys. Stat. Sol. B 76 (1976) 689

93 N. Swanson, Phys. Rev. 165 (1968) 1067

94 R.W. Ditchfield, Solid State Comm. 19 (1976) 443

95 C. Benndorf et al., Surf. Sci. 67 (1977) 589

96 W. Tews u. R. Gründler, Phys. Stat. Sol. B 109 (1982) 255

97 S. Hofmann, Surf. Interface Anal. 2 (1980) 148

98 J.E. Straußer et al., Thin Solid Films 52 (1978) 203

99 H. Frenzel u. P. Balk, Vakuumtechnik 30 (1981) 138

100 J.E. Straußer u. J.S. Johannessen, J. Vac. Sci. Technol. 13 (1976) 48

101 T. Smith, Surf. Sci. 55 (1976) 601

102 J.T. Grant et al., Surf. Sci. 60 (1976) 1

103 J.S. Solomon u. D.E. Hanlin, Appl. Surf. Sci. 4 (1980) 307

104 R. Reichl, Diplomarbeit 1982, Tübingen

105 M. Grundner, Dissertation 1977, Karlsruhe

106 O. Pitton et al., Chimia 30 (1976) 540

107 H.E. Evans et al., Appl. Surf. Sci. 5 (1980) 258

108 J.C. Fuggle et al., Surf. Sci. 49 (1975) 61

109 N. Klaus u. I.L. Baranow, Vakuum 32 (1982) 319

110 R.K. Hart, Proc. Roy. Soc. London A 236 (1956) 68

111 M.S. Hunter u. P. Fowle, J. Electrochem. Soc. 103 (1956) 482

112 P.H. Berning et al., J. Opt. Soc. America 50 (1960) 586

113 J.E. Boggio u. R.C. Plumb, J. Chem. Phys. 44 (1966) 1081

114 N. Cabrera u. J. Hamon, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris 225 (1947) 59

Lebenslauf

6.7.1948	geboren in Krevinghausen, Kreis Osnabrück
	Vater : Dr. Lothar Brück, Physiker Mutter : Irmgard Brück, geb. Huckriede Bruder : Lothar Brück, Dipl.Ing. (FH)
1955 - 1959	Besuch der Volksschule in Ulm/Donau
1959 - 1967	Besuch des Kepler-Gymnasiums in Ulm/Donau
15.6.1967	Reifeprüfung am Kepler-Gymnasium
1967 - 1968	Grundwehrdienst
1969 - 1977	Studium der Physik an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
4.10.1971	Vordiplom in Physik
1975 - 1977	Diplomarbeit am Institut für Angewandte Physik der Universität Tübingen unter der Leitung von Herrn Prof.Dr.K.H. Gaukler
	Thema der Arbeit: Untersuchungen des Kristallabbaus an Wolfram-einkristallkugeln in einer Ultrahochvakuum-apparatur
15.2.1975	Eheschließung mit Ingrid, geb. Sulzmann
6.7.1977	Geburt des Sohnes Sebastian
25.10.1977	Diplom-Hauptprüfung Beginn der Dissertation unter der Leitung von Prof.Dr.K.H. Gaukler
	Thema der Dissertation: Aufbau einer UHV-Oberflächenanalysenapparatur und Untersuchungen an Aluminiumoberflächen
10.1978 - 9.1983	wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Angewandte Physik
27.12.1981	Geburt des Sohnes Stephan
12.1983	Beendigung der Dissertation

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:
Baumann, Gaukler, Gönnenwein, Krüger, Lenz, Mack, Mertens, Mitter, Möllenstedt, Mühleisen, Müller, Radbruch, Rüdorff, Schief, Schmid, Seiler, Sohr, Speidel, Staudt, Stumpf.

Offsetdruck Spengler
Lessingstraße 4 · 7401 Neustetten 1
Telefon (0 74 72) 2 21 45